Tome 50 N° 10 Octobre 1953

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR **Philippe A. GUYE**

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

SOMMAIRE

Pages

G. Ducheylard, B. Lazard et E. Roth. — Analyse isotopique du plomb au moyen du spectromètre de masse 497

Mme A. Dobry, Mlle S. Guinand et Mme A. Mathieu-Sicaud. — Sur l'hydroxyde de thorium colloïdal. I. Sur la forme et la dimension des particules colloïdales 501

Mme A. Dobry. — Sur l'effet électrovisqueux. III. Solutions d'hydroxyde de thorium 507

Jacques Duclaux. — Théorie des gaz. XVII. Chaleur de liquéfaction 512

Edmond Grillot. — Rôle de l'oxygène dans les luminophores S Zn (Cu) 515

Mlle N. Ivanoff et Mme G. Gavoret. — Les réactions de substitution des halogènes activés par capture neutronique. Leur état énergétique et électronique dans la substitution aromatique 524

Mme F. Fouinat-Walch. — Décomposition de l'eau oxygénée par le permanganate en milieu basique 527

J. Lagrenaudie. — Propriétés semi-conductrices du phosphure de zinc (P^2Zn^3) 544

Mme Alberte Pullman. — Définition d'un indice énergétique de la région K des hydrocarbures aromatiques lié à leur activité cancérogène 548

Pierre Vignais, Michel Macheboeuf et Jacques Basset. — Influence de pressions hydrostatiques diverses sur la prolifération, la mobilité et la respiration d'une bactérie : salmonella paratyphi C 551

Daniel Kastler. — Théorie quantique de la molécule HF 556

Jean-Paul Mathieu et Lucienne Couture Mathieu. — Spectres de Raman et structure des cristaux de chlorure de cuivre et de chlorures doubles de cuivre et de métaux alcalins 573

M. Lefort et J. Puchéault. — Action des rayons Gamma sur des solutions aqueuses de ferrine, ferroïne et ortho-phénanthroline. — Effet prolongé 580

R. Weckering. — Recherches théoriques sur les benzazulènes 587

Mlle Christiane Ferradini. — Isothermes d'adsorption dans la formation de dépôts électrolytiques de protactinium sur or 589

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

RÉUNION DE 1954
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1954 à une discussion sur le sujet suivant :

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

Elle aura lieu à Paris du 8 au 12 juin 1954.

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé avant le 15 janvier 1954 et les textes des mémoires remis avant le 15 mars 1954, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président	M. A. DOGNON
Vice-Président	M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint	M. A. SAINT MAXEN
Trésorier	M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle Y. CAUCHOIS
MM J. CATHALA
M. HAISSINSKY
Y. ROCARD
J. WYART

MM. G. ALLARD
J. CHEDIN
P. GIRARD
M. MAGAT
C. SADRON

MM. M. BONNEMAY
G. CHAMPETIER
J. FREJACQUES
M. LETORT
B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, P. JOLIBOIS, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

ANALYSE ISOTOPIQUE DU PLOMB AU MOYEN DU SPECTROMÈTRE DE MASSE

1. Préparation du plomb tétraméthyle.

par G. DUCHEYLARD, B. LAZARD et E. ROTH
Commissariat à l'Energie Atomique
Service de Chimie Physique, Paris

Manuscrit reçu le 12-6-53

SOMMAIRE

Une adaptation simple et rapide d'une méthode classique à la préparation de quelques milligrammes de plomb tétraméthyle, est décrite. Les conditions de meilleur rendement sont étudiées et une limite supérieure est assignée au fractionnement possible des isotopes du plomb au cours de la préparation.

Introduction.

Les déterminations d'abondances isotopiques de plombs radiogéniques et « ordinaires » ont déjà suscité de nombreux travaux ([1] à [8]), parmi lesquels ceux de NIER ([5], [6], [7]), les premiers en date, font toujours autorité. Cet auteur utilisait un spectromètre de masse dans la source d'ions duquel l'échantillon de plomb était introduit sous forme de PbI_2, vaporisé, puis ionisé sous l'impact d'un faisceau d'électrons lents. Cette technique qui permet d'excellentes déterminations a, comme celles qui font appel à l'émission thermoionique ([15]) (*), l'inconvénient de nécessiter à chaque changement d'échantillon le démontage partiel de la source d'ions et la mise sous pression atmosphérique de la totalité ou du moins d'une partie importante du spectromètre de masse. Il est donc difficile de conserver sans retouches les réglages de l'appareil au cours d'une série d'analyses et, par conséquent, de vérifier ceux-ci au moyen d'un plomb étalon.

Or, les spectromètres de masse permettent des mesures de précision plus grandes en valeur relative qu'en valeur absolue. Pour ces raisons, l'introduction dans le spectromètre de masse du plomb à analyser sous forme de composé gazeux à température ordinaire a été utilisée par COLLINS et ses collaborateurs ([1] à [4]). Le seul composé retenu est le plomb tétraméthyle. Le plomb tétraéthyle, moins volatil, fournit un spectre dont l'interprétation est très difficile ([3], [11], [12]). Déjà dans le cas de $Pb(CH_3)_4$, la facilité de manipulation se paie par un travail de dépouillement des spectres assez considérable sur lequel nous ne revenons pas, car il a été décrit par COLLINS ([3]), DIBELER et MOHLER ([11]) ; mais le fait que beaucoup de laboratoires disposent de spectromètres de masse adaptés seulement à l'analyse des produits gazeux suffirait à justifier l'étude de l'emploi de $Pb(CH_3)_4$ pour les analyses de plomb.

(*) Cette dernière permet d'analyser des quantités de l'ordre de la dizaine de microgrammes.

Préparation de $Pb(CH_3)_4$.

C'est une adaptation de la méthode classique par action du chlorure de plomb divalent sur les organomagnésiens mixtes dont la réaction s'écrit, soit (I) :

$$4\,CH_3MgI + PbCl_2 = Pb(CH_3)_4 + MgCl_2 + 2\,MgI_2 + Mg$$

soit (II) :

$$4\,CH_3MgI + 2\,PbCl_2 = Pb(CH_3)_4 + 2\,MgCl_2 + 2\,MgI_2 + Pb$$

et que l'on conduit d'ordinaire en chauffant à reflux et agitant les produits réagissants en solution éthérée pendant plusieurs heures ; on termine par une reprise à l'eau et l'on sépare $Pb(CH_3)_4$ par distillation après élimination de l'eau par décantation et séchage de l'éther au moyen de chlorure de calcium.

Dans notre cas, une à plusieurs dizaines de milligrammes de $Pb(CH_3)_4$ sont nécessaires (*) et il faut partir d'aussi peu de plomb que possible pour que les analyses puissent porter sur des minéraux pauvres en plomb (certaines uraninites ou monazites) sans que l'on ait à en traiter des quantités trop considérables.

(*) Les quantités effectivement consommées dans le spectromètre de masse sont environ cent fois plus faibles, mais la nécessité de manipuler le gaz et le fractionnement dans la fuite d'entrée imposent les quantités indiquées.

Nous nous sommes servis de $PbCl_2$ et de PbI_2. Nous provoquons la réaction sous vide en tube scellé dans le cas de quantités de plusieurs dizaines de milligrammes, et dans un tube simplement évacué muni de rodage pour les quantités de l'ordre de 10 mg.

Dans le premier cas, le tube utilisé est construit suivant le schéma de la figure 1. Le $PbCl_2$ ou PbI_2 est introduit dans la branche de gauche qui est ensuite scellée. Dans la branche de droite, munie d'un rodage, on introduit une solution éthérée à 2 molécules-grammes de $IMgCH_3$ par litre (*). On fixe le tube sur la rampe à vide au moyen du rodage 1, on congèle la solution dans l'azote liquide, on fait le vide et on scelle en *a*. Une fois le tube revenu à température ambiante, on met les deux phases en contact par un mouvement de bascule, ce qui amorce la réaction. Celle-ci terminée dans les conditions opératoires indiquées plus loin, le scellement *b* « en queue de cochon » peut être brisé au moyen d'un marteau magnétique après nouvelle fixation du tube sur la rampe à vide par l'intermédiaire du rodage 2. On distille alors globalement sous vide pour séparer des boues résiduelles l'éther et le $Pb(CH_3)_4$ formé, puis on redistille l'éther seul à partir du récipient (A) maintenu à — 50° C.

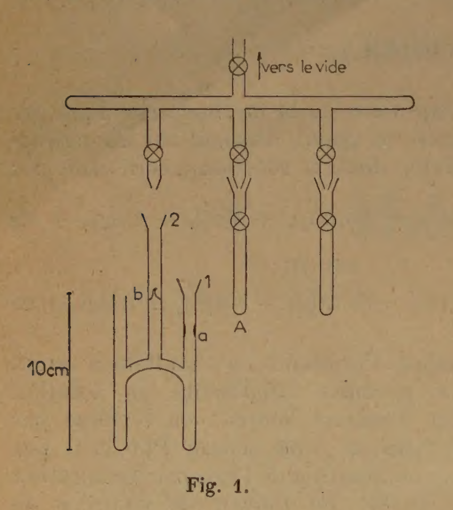


Fig. 1.

Dans le cas de très petites quantités, les pertes de matière sur les parois du tube décrit figure 1 seraient trop grandes ; aussi, se contente-t-on de verser à l'air libre l'organomagnésien sur l'halogénure de plomb préalablement placé dans le tube de la figure 4 et refroidi dans l'azote liquide. On évacue ensuite après fixation sur la rampe à vide par l'intermédiaire du rodage ; la réaction ne commence que lorsque le tube est revenu à température ambiante (*).

(*) On prépare en quantité suffisante cette solution et on la conserve sans altération visible pendant plusieurs mois sous vide et à l'abri de la lumière en tubes scellés de contenance correspondant approximativement à une préparation.

Etude des conditions opératoires.

Le rendement de la préparation de $Pb(CH_3)_4$ ([10] a été étudié en fonction :

a) des proportions d'organomagnésien et d'halogénure de plomb ;

b) de la nature de l'halogène (Cl ou I) ;

c) de la durée de la réaction et de la température.

On dose $Pb(CH_3)_4$ en solution dans 25 cc de benzène où il est recueilli en même temps que l'éther lors de la première distillation (**). Le $Pb(CH_3)_4$ est alors détruit au moyen d'une quantité connue d'iode selon la réaction :

$$Pb(CH_3)_4 + I_2 = IPb(CH_3)_3 + ICH_3 \qquad \text{(III)}$$

et l'iode en excès est dosée par une solution titrée de thiosulfate.

Les résultats obtenus sont résumés par les figures 2 et 3 où sont portés en ordonnées les pourcentages de plomb transformés en $Pb(CH_3)_4$ et en abscisses les temps de chauffage à 100° C (fig. 2) ou la composition du mélange réactionnel (fig. 3).

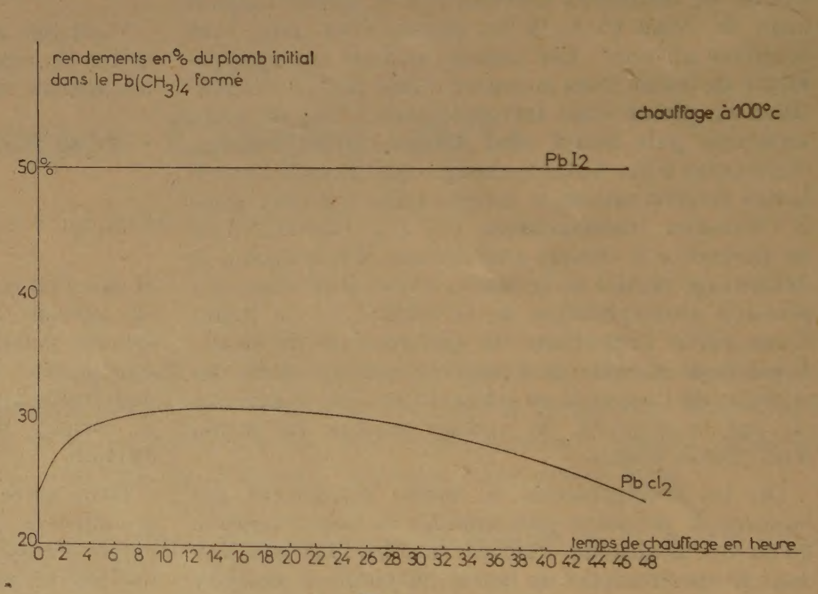


Fig. 2.

(*) Il faut compter trois heures entre le moment où l'on pèse l'halogénure et le début de l'analyse isotopique.

(**) En effet, au cours de la deuxième distillation, l'éther que l'on distille entraîne un peu de $Pb(CH_3)_4$ formé. On a vérifié que la présence d'éther ne perturbait pas les dosages.

On voit que :

1) les rendements obtenus à partir de PbI_2 sont toujours supérieurs à ceux obtenus à partir de $PbCl_2$. De plus, alors que dans le cas de $PbCl_2$ un chauffage de 10 heures à 100° C est favorable, la réaction avec

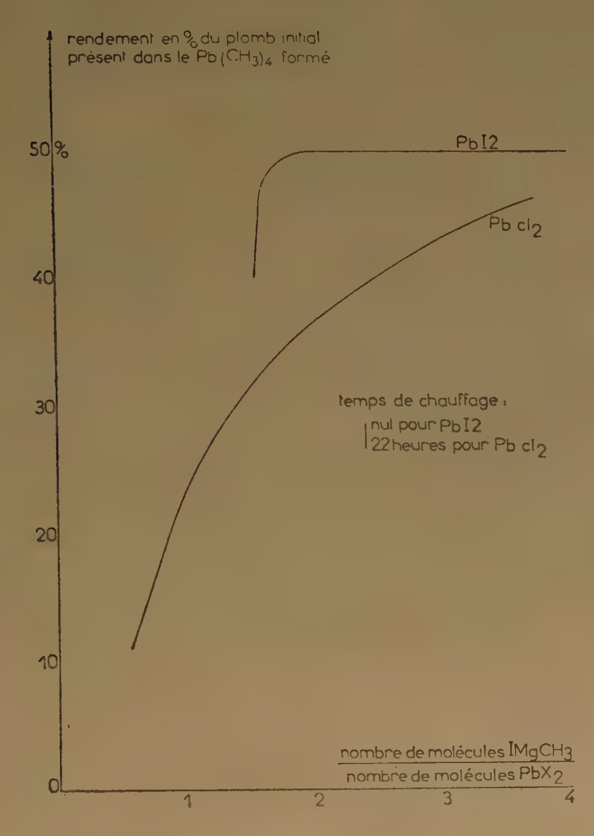


Fig. 3.

PbI_2 est complète à froid presque instantanément. C'est ce qui permet d'opérer pour les faibles quantités dans le tube de la figure 4 ;

2) on obtient dans le cas de PbI_2 le rendement quantitatif correspondant à la réaction (II) complète dès que les proportions stoechiométriques sont atteintes. Dans le cas de $PbCl_2$, il faut presque doubler la quantité d'organomagnésien et chauffer 22 heures à 100° C pour arriver à 90 % de la transformation. Mais, dans ce cas, la séparation par distillation de l'éther et du $Pb(CH_3)_4$ devient assez longue, car on doit employer quatre moles d'organo magnésien pour une de $PbCl_2$ et cela diminue le bénéfice retiré du meilleur rendement. Enfin, l'emploi de PbI_2, au lieu de $PbCl_2$ est avantageux, car PbI_2 est beaucoup moins soluble dans l'eau que le chlorure de plomb, ce qui diminue les pertes lors de la préparation du sel à partir des minéraux.

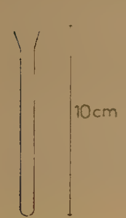


Fig. 4.

On n'a pas d'indications que la réaction (I) ait lieu dans les conditions étudiées.

Etude du fractionnement isotopique introduit par la préparation de $Pb(CH_3)_4$.

La réaction (II) ne transforme que la moitié du plomb contenu dans PbI_2 en $Pb(CH_3)$; aussi, malgré la faible différence relative de leurs masses, il y a possibilité d'un fractionnement des isotopes du plomb ([13]). Il faudrait, le cas échéant, en tenir compte pour interpréter les résultats de l'analyse isotopique.

Pour étudier ce fractionnement, nous sommes partis de 3 grammes de PbI_2. Après une première réaction de préparation, les boues résiduelles sont reprises par l'eau, ce qui permet l'élimination du magnésium et de l'iode (**) sous forme de $Mg(OH)_2$ et de MgI_2. On centrifuge et on décante. Les boues de plomb sont alors reprises à l'acide nitrique, amenées à sec, et le nitrate de plomb remis en solution aqueuse est précipité sous forme d'iodure. On obtient environ 1,5 gr. de PbI_2 qui servent à une deuxième préparation. On a ainsi répété six fois cette opération et comparé les $Pb(CH_3)_4$ obtenus au cours de la première et de la sixième préparation faite à partir de 49 mg de PbI_2. Tout fractionnement isotopique dû à la réaction (II) serait ainsi multiplié cinq fois. Nous donnons dans le tableau I le résultat de l'analyse des deux $Pb(CH_3)_4$ extrêmes.

TABLEAU I

Nbre de masse de l'isotope	1re préparation	6e préparation
204	2,574 ± 0,003 (*)	2,567 ± 0,003
206	48,36 ± 0,03	48,36 ± 0,03
207	40,09 ± 0,03	40,18 ± 0,03
208	100	100

(*) Les erreurs indiquées sont les erreurs quadratiques moyennes calculées sur dix déterminations dans chaque cas.

(**) Il faut éliminer l'iode, sinon il se forme des iodates de plomb, insolubles, lors de la reprise nitrique.

Discussion.

Toute variation de composition isotopique introduite par la transformation PbI_2 — $Pb(CH_3)_4$ dans notre mode opératoire est inférieure à 1/2.000, donc négligeable par rapport aux erreurs d'expérience ([1] à [7]) (*).

D'autres préparations de $Pb(CH_3)_4$ pourraient être envisagées. On peut faire réagir ICH_3 sur l'alliage plomb sodium ou penser à l'attaque de plomb par des radicaux libres CH_3 (miroirs de PANETH). Ces deux méthodes ont en commun l'inconvénient de nécessiter la préparation du plomb à l'état élément. De plus, la deuxième, après essai, s'est révélée beaucoup trop longue et délicate si l'on veut obtenir des quantités de l'ordre de celles employées.

Une méthode récente, due à GILMAN et JONES ([9]) qui indiquent des rendements de 100 % en plomb en faisant agir du méthyl lithium en solution éthérée sur $PbCl_2$ peut, par contre, être adaptée et permettre de traiter quelques milligrammes de $PbCl_2$ (**).

(*) Ceci confirme le travail de BRENNEN ([14]) qui a étudié la même réaction et a vérifié la constance du poids atomique du plomb avant et après la transformation.

(**) Une étude rapide nous a montré que des techniques analogues et le même appareillage que dans la méthode décrite ici sont utilisables. Mais les précautions particulières qui doivent être prises pour éviter l'hydrolyse du méthyl lithium (transvasements en atmosphère d'azote, etc...) la rendent plus délicate.

Nous donnerons dans une deuxième partie les résultats de nos analyses et les déterminations d'âges de minéraux qui en résultent.

Nous remercions M[lle] N. GADOMSKY, stagiaire dans notre laboratoire, qui a fait l'étude des rendements dans le cas de $PbCl_2$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) COLLINS, FREEMAN et WILSON. — *Phys. Rev.*, 1951, **82,** 966.

(2) COLLINS, FARQUHAR et RUSSEL. — *Phys. Rev.*, 1952, **88,** 1275.

(3) COLLINS, RUSSEL et FARQUHAR. — *Can. J. Phys.*, 1953, **31,** 402.

(4) COLLINS et FREEMAN. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1951, IV, 45, 23.

(5) NIER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60,** 1571.

(6) NIER. — *Phys. Rev.*, 1939, **55,** 150.

(7) NIER, THOMPSON et MURPHEY. — *Phys. Rev.*, 1941, **60,** 112.

(8) VINOGRADOV, ZADOROJNII et ZYKOV. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1952, **85,** 1107.

(9) GILMAN et JONES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 1760.

(10) CALINGAERT. — *Chem. Rev.*, 1926, **2,** 43-83.

(11) DIBELER et MOHLER. — *J. Res. Nation. Bur. Stand.*, 1951, **47,** 337.

(12) DIBELER. — *J. Res. Nation. Bur. Stand.*, 1952, **49,** 235.

(13) DILLON, CLARKE et HINCHY. — *Scient. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 1922, **17,** 53.

(14) BRENNEN. — *C. R.*, 1925, **180,** 282 ; *Ann. Chim.*, 1925, **4,** 127.

(15) PATTERSON. — *Ph. D. Thesis*, Univ. Chicago (Illinois), 1951.

SUR L'HYDROXYDE DE THORIUM COLLOIDAL

1. Sur la forme et la dimension des particules colloïdales

par Mme A. DOBRY, Mlle S. GUINAND
(Institut de Biologie physico-chimique, Paris)
et Mme A. MATHIEU-SICAUD
(Laboratoire de Minéralogie, Sorbonne, Paris)

Manuscrit reçu le 16-6-53

SOMMAIRE

Quatre méthodes ont été employées pour l'étude de la particule colloïdale d'hydroxyde de thorium en solution à divers degrés de dialyse : la microscopie électronique, la biréfringence de mouvement, la diffusion de la lumière et la viscosité (celle-ci faisant l'objet du mémoire suivant). La microscopie électronique révèle qu'en solution très diluée, les particules sont filiformes, de longueur moyenne statistique 700 Å et d'épaisseur apparente 18 Å. Les filaments sont quelquefois ramifiés et enroulés en pelotes. C'est le premier exemple de macromolécules filiformes anorganiques formées par réaction ionique. La biréfringence de mouvement indique aussi la présence en solution diluée de particules asymétriques, dont le plus grand axe est de même ordre de grandeur que celui trouvé par microscopie électronique.

Par contre, la diffusion de la lumière et la viscosité montrent que les particules sont, en solutions de 0,2 à 2,0 % en poids, des pelotes compactes. Elles gonflent par dilution. On peut concilier les données de diverses méthodes employées, en admettant un gonflement et déroulement progressif des pelotes par dilution.

Parmi les colloïdes minéraux, peu forment des solutions incolores. Ainsi, l'emploi de la méthode de la diffusion de la lumière, qui nécessite alors des corrections laborieuses pour l'absorption propre de la solution, n'est pas pratique pour la plupart d'entre eux.

L'hydroxyde de thorium donne des solutions incolores. Nous avons étudié les mêmes échantillons par la diffusion de la lumière, par le microscope électronique, et pour certaines solutions par la biréfringence de mouvement.

L'hydroxyde de thorium en solution colloïdale est ionisé et la détermination du poids micellaire, par le procédé classique de la pression osmotique, n'est pas possible. Les mesures optiques restent les seules qui pourraient donner des renseignements. Mais comme nous le verrons dans la discussion, leur interprétation est souvent difficile et les résultats montrent la nécessité de les perfectionner.

Préparation de la solution colloïdale.

Dans une solution de chlorure de thorium à 2 %, on verse sous forte agitation, goutte à goutte, de l'ammoniaque très diluée, jusqu'à ce que le précipité formé par chaque goutte se redissolve difficilement. Le pH de la solution est alors encore très acide, au voisinage de 3,0-3,5.

L'addition de l'ammoniaque déplace l'équilibre de l'hydrolyse du chlorure de thorium, hydrolyse qui se produit aussi avec l'eau pure avec la formation d'acide chlorhydrique selon le schéma suivant :

$$\mathrm{Th\ Cl_4 + H_2O = Th\ OH\ Cl_3 + HCl}$$

et aux stades supérieurs de la condensation :

$$\ldots\mathrm{Th}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \mathrm{Cl}}{\diagdown \mathrm{OH}}-\mathrm{O}-\mathrm{Th}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \mathrm{OH}}{\diagdown \mathrm{OH}}-\mathrm{Cl} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \ldots\mathrm{Th}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \mathrm{Cl}}{\diagdown \mathrm{OH}}-\mathrm{O}-\mathrm{Th}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \mathrm{OH}}{\diagdown \mathrm{OH}}-\mathrm{OH} + \mathrm{HCl}$$

A chaque concentration en acide chlorhydrique libre correspond un certain rapport entre l'hydroxyde et l'hydroxychlorure de thorium. Le chlore non hydrolysé est ionisé, de sorte que la formule chimique de la particule colloïdale est la suivante :

$$\{[-\mathrm{Th\ (OH)_2\ O}-]\ n\ \mathrm{Th\ (OH)_3}\}^{+}\ \mathrm{Cl}^{-}$$

Le degré de condensation est ainsi exprimé par l'indice n.

Le but de notre travail était de suivre le changement de la grosseur et de la forme des particules au cours de cette condensation.

Après l'addition de l'ammoniaque, on soumet la solution à une dialyse en tube de cellophane sans couture. Au début, il passe un peu de chlorure de thorium non condensé. Après deux ou trois changements d'eau, on détermine le pH du dialysat et on continue à dialyser contre de l'acide chlorhydrique de même pH. Ceci est nécessaire pour pouvoir éliminer tout le chlorure d'ammonium sans provoquer une condensation trop poussée.

Lorsque tout le chlorure d'ammonium est éliminé, on laisse les tubes remplis de solution au contact du dialysat environ deux à trois semaines, pour

obtenir un équilibre total. Après ce délai, on prélève une partie de la solution sur laquelle on fait diverses déterminations, ainsi que sur le dialysat. Le reste de la solution est soumis à de nouvelles dialyses jusqu'à ce que la concentration en acide chlorhydrique baisse notablement. On laisse alors de nouveau deux à trois semaines en contact, etc...

En tout, on a fait deux préparations de l'hydroxyde colloïdal et à chacune de ces préparations, on a fait quatre prélèvements. Le dernier des prélèvements dans chaque série correspond à un degré de condensation très poussé. Une dialyse supplémentaire provoque une gélification.

Nous avons caractérisé chaque stade de la condensation par la concentration de l'acide chlorhydrique dans le dialysat en équilibre avec la solution colloïdale, ainsi que par la valeur de l'indice *n* des particules colloïdales.

Dans la première série, l'indice *n* variait de 6 à 45 ; dans la seconde série, il variait de 7,5 à 50.

Les photographies électroniques ont été faites avec un appareil R.C.A., type EM U 2 D.

La préparation des grilles porte-objet et le dépôt des solutions sur celles-ci ont été décrites dans la thèse de Mme Mathieu-Sicaud (1). La technique employée dans le cas présent est la suivante : on trempe la grille dans la solution suffisamment diluée, on lave le surplus non fixé par l'absorption et on sèche. D'après toute l'expérience acquise par l'une de nous, sur le dépôt de la matière sur les grilles, la distribution statistique des particules est la même que par dépôt d'une goutte extrêmement diluée et séchage de celle-ci.

Seuls, les prélèvements de la deuxième série ont été soumis à l'examen par microscopie électronique. Les images obtenues au cours de la dialyse diffèrent essentiellement les unes des autres.

Le premier prélèvement correspondant à un degré de condensation peu élevé (concentration de HCl dans le liquide en équilibre égale à 7.10^{-4} N), donne des photographies qui montrent la présence de particules sphériques de taille assez homogène, dont la moyenne est environ 160 Å.

Par contre, à partir du troisième prélèvement (correspondant à une concentration en acide chlorhydrique de $2{,}4.10^{-4}$ N), les photographies révèlent la présence, en dehors des particules sphériques, d'une multitude de filaments. Les particules sphériques ont le même diamètre moyen que dans le premier prélèvement. Les filaments sont de longueur variable, s'échelonnant de 150 à 2.500 Å avec une moyenne statistique de 700 Å environ. Malheureusement, on ne peut pas déterminer l'épaisseur de ces filaments : le pouvoir de résolution du microscope qui est de 18-20 Å, coïncide avec l'épaisseur apparente du filament sur la photographie qui est aussi de 18 Å ; il s'ensuit que l'épaisseur réelle peut être égale ou sensiblement inférieure à cette valeur. Si l'épaisseur réelle est très inférieure à 18 Å, le filament est formé par une seule chaîne filiforme d'hydroxyde de thorium. Si l'épaisseur réelle est effectivement 18 Å, le filament est constitué par plusieurs chaînes accolées les unes aux autres.

Les images montrent que les filaments sont parfois ramifiés, souvent repliés et même enroulés sur eux-mêmes.

Les particules sphériques ne sont pas de densité optique homogène. Elles paraissent poreuses et donnent l'impression d'être simplement des pelotes provenant de l'enroulement des filaments. Souvent, un filament aboutit à une pelote qui semble n'être que le bout enroulé de celui-ci.

Lorsqu'on continue la dialyse, l'image ne change plus : la longueur des filaments reste la même, ainsi que la grandeur des pelotes, jusqu'à ce que le colloïde précipite. Les fibres s'enchevêtrent alors les unes dans les autres et on obtient une gélification totale.

En résumé, la photographie électronique ne révèle pas de changements de taille des particules au cours de la dialyse, mais seulement des changements de forme. Il est cependant possible qu'au début de la dialyse, il existe des filaments plus fins encore, au-dessous du pouvoir séparateur du microscope électronique.

On pouvait se demander si l'image obtenue par la photographie électronique n'était pas un artefact et si les particules en solution n'étaient pas en réalité plus petites. L'image proviendrait alors de l'agglomération des particules élémentaires lors du séchage sur le film-support de la grille.

Plusieurs arguments parlent en faveur de l'existence des particules filiformes dans la solution elle-même.

1) Le poids moléculaire du colloïde en solution est supérieur à celui de la particule présumée élémentaire. Effectivement, en admettant la particule élémentaire comme sphérique et d'un diamètre égal à l'épaisseur du filament, son poids moléculaire serait 17.400. La pression osmotique, qu'elle exercerait (en ne tenant pas compte de son ionisation), serait de 14,5 cm H_2O en solution à 1 %. Or, la particule est ionisée, elle possède un groupe de Cl ionisable pour 35 groupes non ionisables de $ThO(OH)_2$ (ceci résulte de sa constitution chimique globale, de la conductibilité de ses solutions et de l'activité de chlore dans ses solutions). La particule élémentaire posséderait ainsi environ deux groupes ionisés et sa pression osmotique serait triple, c'est-à-dire environ

40 cm H_2O. Or, la pression osmotique observée d'une solution à 1 % à ce degré de dialyse est seulement de 0,5 à 1,0 cm H_2O. La particule en solution est donc beaucoup plus grande que la particule présumée élémentaire.

2) Une solution d'hydroxyde de thorium dialysée ne possède plus de particules susceptibles de passer à travers un ultrafiltre, au travers duquel les particules colloïdales de l'hydroxyde de fer, de charge électrique analogue et d'un diamètre de 25 à 40 Å (*) passent sans difficulté. Les particules de l'hydroxyde de thorium sont donc beaucoup plus grandes que 35 Å.

3) La biréfringence de mouvement montre la présence de particules asymétriques en solution diluée (voir plus loin). La longueur des particules, déterminée par cette méthode, coïncide avec la longueur trouvée par la photographie électronique.

4) L'intensité de la diffusion lumineuse est beaucoup plus grande que celle qui correspondrait à la taille des particules présumées élémentaires.

On peut donc dire pour conclure que l'image donnée par la photographie électronique n'est pas un artefact.

La configuration des particules de l'hydroxyde de thorium est assez imprévue ; en effet, le thorium étant tétravalent, on pouvait s'attendre à ce qu'il donne des particules condensées à trois dimensions. Au contraire, l'hydroxyde ne se condense que suivant une seule dimension ; ses molécules ressemblent à des molécules filiformes des hauts polymères organiques.

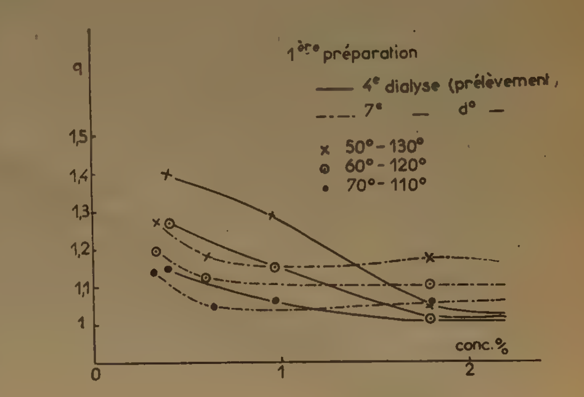
Cet exemple nous démontre que la conception très répandue de la structure de la particule colloïdale anorganique, d'après laquelle la micelle serait constituée par un noyau cristallin entouré par une surface active ionisée, n'est pas toujours exacte. Je rappelle que l'identité du processus de formation par condensation des macromolécules organiques et anorganiques a été soutenue par J. DUCLAUX (²) depuis quarante ans. Mais les corps organiques se condensent seulement dans une ou trois directions (par exemple, le nylon ou le formol-urée), tandis que les corps anorganiques présentent une variété de formes plus grande, donnant aussi bien des particules condensées à une, deux ou trois dimensions. Les particules colloïdales laminaires (argiles) et tridimensionnelles (métaux) sont connues depuis longtemps. Par contre, l'hydroxyde de thorium est, à notre connaissance, le premier exemple de particules macromoléculaires filiformes anorganiques, obtenues par réaction ionique.

(*) Déterminé immédiatement après l'ultrafiltration sur la partie ultrafiltrée par la photographie électronique.

Diffusion de la lumière.

L'appareil employé a été construit par l'une de nous en collaboration avec J. TONNELAT et décrit précédemment (³), la longueur d'onde utilisée a été 4.358 Å.

Les solutions ont été employées après une centrifugation prolongée pour éliminer les particules étrangères. Dans le cas de la deuxième préparation, on a centrifugé, en outre, pendant trois heures à 6.000 tours par minute. La solution se sépare au bout de ce temps en deux couches, dont chacune a été examinée à part.



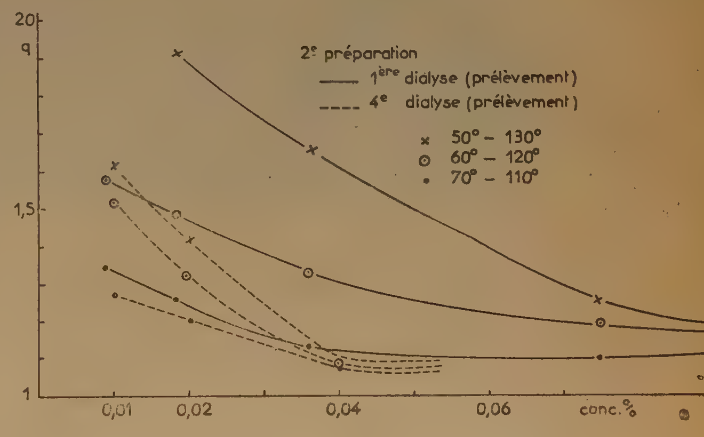
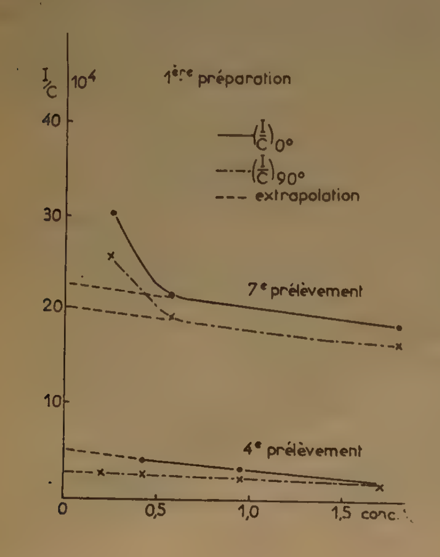


Fig. 2 et 3. — Variation du coefficient de dissymétrie q en fonction de la concentration de la solution en hydroxyde de thorium.

La mesure de la diffusion de la lumière a été effectuée pour chaque prélèvement à plusieurs paires d'angles (ce qui permet de déterminer avec plus de certitude la forme de la particule en solution selon le procédé de J. TONNELAT et S. GUINAND), et à plusieurs concentrations en colloïde. Ces solutions à diverses concentrations ont été préparées par dilution

de la solution dialysée avec le dialysat en équilibre avec celle-ci.

Les figures 2 et 3 reproduisent la variation du coefficient de dissymétrie q, les figures 4 et 5 montrent la variation de (I/c) et les figures 6 et 7 donnent la variation du diamètre moyen D des pelotes serrées, toutes en fonction de la concentration pondérale en hydroxyde de thorium.



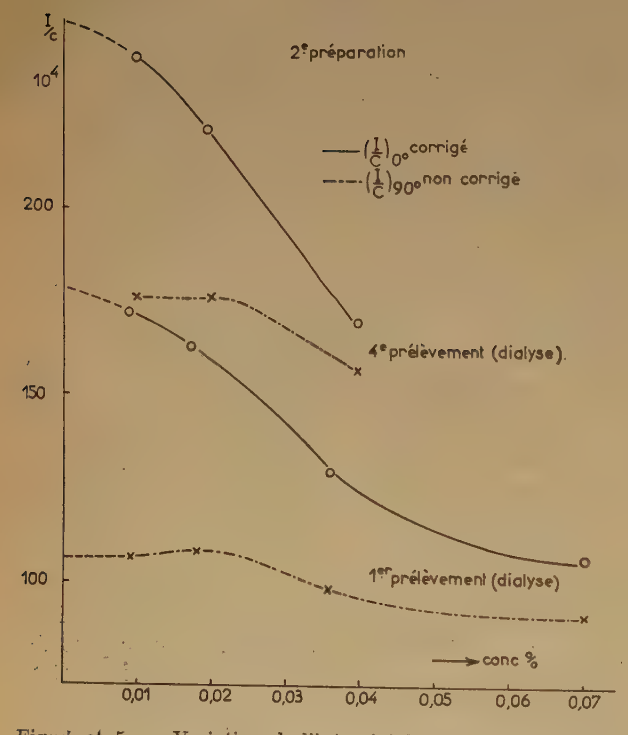


Fig. 4 et 5. — Variation de l'intensité diffusée I/c en fonction de la concentration en hydroxyde de thorium.

Dimensions des particules et leur forme.

Pour chacun des échantillons étudiés, nous avons constaté que les courbes, représentant les propriétés optiques de la solution de thorine en fonction de la concentration, se composent de deux tronçons, dont l'allure est différente. Nous nommerons la concentration correspondant au passage d'un tronçon à l'autre « point de transition ».

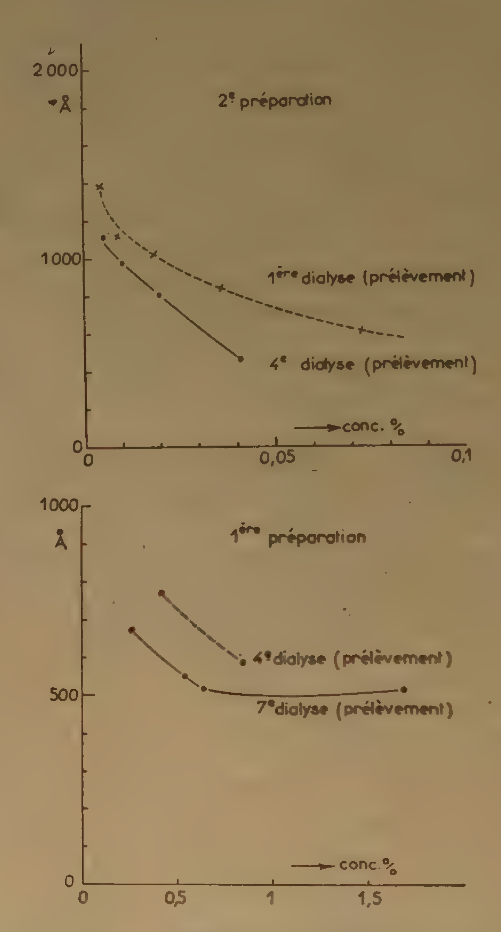


Fig. 6 et 7. — Variation du diamètre moyen D des pelotes d'hydroxyde de thorium colloïdal en fonction de la dilution.

Aux concentrations supérieures au point de transition, le coefficient de dissymétrie est quasi-constant et voisin de l'unité, alors qu'à des concentrations inférieures, il augmente rapidement avec la dilution. Il est impossible de déterminer sa valeur limite à concentration nulle.

D'une façon générale, pour chaque produit plus ou moins dialysé, les valeurs du coefficient de dissymétrie pour trois paires d'angles (70°-110°, 60°-120°,

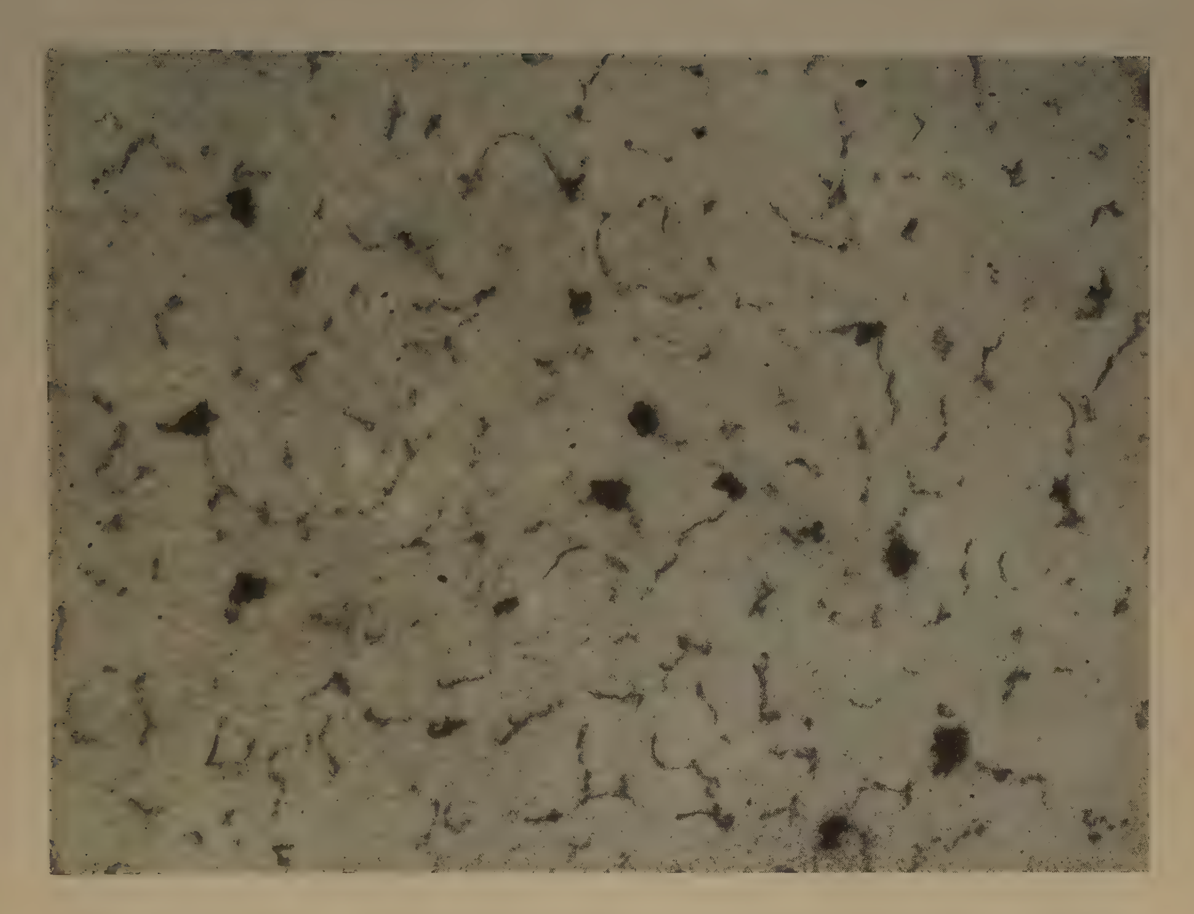


Fig. 1. — Photographie électronique des particules colloïdales d'hydroxyde de thorium. Grossissement : 220.000 fois.

50°-130°) et pour toutes les concentrations étudiées coïncident avec les courbes théoriques des particules sphériques. Elles concordent moins bien avec les courbes de pelotes poreuses. Mais dans le dernier cas, l'écart peut provenir de la polydispersité, les plus grosses particules ayant une influence prépondérante sur la dissymétrie aux paires d'angles extrêmes.

Cette polydispersité, qui est visible sur les photographies électroniques, a été confirmée par l'obtention de diverses fractions soit par centrifugation prolongée, soit par ultrafiltration sur un ultrafiltre assez poreux.

On peut donc conclure à une forme en pelote serrée à fortes concentrations. Son diamètre augmente avec la dilution.

Aux concentrations inférieures au point de transition, la pelote gonfle et se déroule progressivement (voir fig. 6 et 7).

Au cours de la dialyse, à mesure que l'acide chlorhydrique s'élimine et que l'ionisation propre de la particule colloïdale diminue :

a) le point de transition se déplace vers les concentrations de plus en plus petites ;

b) la dimension moyenne de la pelote, à concentration égale, diminue.

Poids moléculaire.

La détermination du poids moléculaire à partir de l'intensité diffusée est entachée de plusieurs causes d'erreur. Premièrement, l'intensité diffusée I/c diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration ; deuxièmement, la correction à introduire du fait de la dissymétrie pour passer de (I/c) à 90° à I/c à 0°, est indéterminée par suite de la limite incertaine du coefficient de dissymétrie à concentration nulle.

L'interprétation des résultats de l'intensité diffusée est plus difficile dans le cas des colloïdes ionisés que pour les molécules organiques, à cause des interactions électriques qui existent. A cet égard, l'hydroxyde de thorium est à rapprocher de l'acide polyacrylique ionisé. L'effet des forces d'interaction semble s'évanouir progressivement au-dessous du point de transition, car I/c augmente avec la dilution. Aux concentrations supérieures au point de transition, les interactions sont responsables :

a) de la faible valeur de l'intensité diffusée ;

b) de l'augmentation de celle-ci avec la diminution de l'ionisation propre du colloïde au cours de la dialyse. Mais cette interaction ne permet pas d'expliquer les nombres que nous avons obtenus, puisque la grandeur en est inconnue.

Les figures 4 et 5 donnent la variation de l'intensité spécifique à 90° et à 0°.

L'extrapolation rigoureuse à concentration nulle du coefficient de dissymétrie n'étant pas possible, nous avons néanmoins tenté un calcul approché du poids moléculaire. Dans ce but, nous avons négligé l'augmentation du coefficient de dissymétrie aux faibles concentrations, comme si les pelotes restaient compactes jusqu'aux dilutions extrêmes.

Le poids moléculaire a été calculé d'après la formule :

$$M = \frac{NR\,\lambda'^4}{2\,\pi^2\,n^2\,(dn/dc)^2\,(c/I)_{0°\ c \to 0}} \cdot \frac{n^2}{n^2_b}$$

où $\lambda' = 3.260$ Å ; $N = 6.10^{23}$; $R = 30.10^{-6}$; $dn/dc = 0{,}140$; $n = 1{,}34$; $n_b = n_{benzene} = 1{,}5$.
Le calcul donne pour la première préparation :

		D	$(c/I)_{0°}\ c \to 0$	M
4ᵉ prélèvement ..	sphère	800 Å	$24{,}4.10^{-4}$	175.000
7ᵉ prélèvement ..	sphère	510 Å	$4{,}5.10^{-4}$	960.000

Biréfringence du mouvement.

Nous remercions M. Joly qui a bien voulu effectuer les mesures à l'Institut Pasteur avec son appareil. Les solutions étaient à 0,1 % en poids environ.

Un produit peu dialysé n'accuse aucune biréfringence jusqu'au gradient 5.500 sec.$^{-1}$. Au gradient 10.000, en admettant que les particules sont des bâtonnets rigides, leur longueur apparente est 700 ± 100 Å, mais ce chiffre n'est qu'un maximum.

Une préparation ultra-dialysée (plus dialysée que toutes celles précédemment indiquées) a donné comme longueur apparente à divers gradients :

G sec^{-1}	Å
400	3.850
1.200	2.750
2.600	2.180
5.500	1.750

La variation de la longueur apparente avec le gradient est le signe d'une forte polydispersité. Si l'on admet encore que les particules sont des bâtonnets rigides, leur longueur moyenne serait 1.050-1.100 Å. Ces nombres sont calculés d'après les formules établies par M. Joly pour le virus de la mosaïque du tabac.

Comparaison des données.

Des quatre méthodes mises en jeu (photographie électronique, biréfringence de mouvement, diffusion de la lumière et viscosité, celle-ci faisant l'objet du

mémoire suivant) les deux premières donnent des résultats en apparence opposés à ceux des deux dernières. Mais il est possible que la contradiction vienne de ce que les solutions étudiées sont beaucoup plus diluées pour les deux premières que pour les deux dernières.

Dans le tableau suivant sont indiquées, pour chaque forme des molécules, les arguments que les diverses méthodes fournissent en leur faveur.

Filiformes	Pelote compacte
Photographie électronique.	Diffusion de la lumière.
Biréfringence de mouvement.	Indépendance de la viscosité spécifique par rapport à la concentration.
	Indépendance de la viscosité spécifique par rapport au poids moléculaire.
	Indépendance de la viscosité spécifique par rapport au gradient de vitesse.

Il est possible que les forces électrostatisques développées par les charges du colloïde ionisé puissent amener un changement de forme par dilution, ce qui lèverait toute difficulté. La théorie des colloïdes ionisés n'est pas assez avancée pour en fournir la preuve. De toute manière, il subsistera une difficulté relative à la flexibilité des filaments que nous avons l'habitude de considérer comme une propriété des chaînes macromoléculaires uniques et qui devrait être étendue à plusieurs chaînes accolées.

D'après LUNDGREN et SILLEN ([4]), une chaîne d'hydroxyde de thorium est déjà préformée dans les sels basiques de cet élément. Ceci concorde entièrement avec nos observations. Mais son épaisseur n'est que de 3 à 4 Å. Or, l'épaisseur que nous avons trouvée, bien que nous ne puissions pas la mesurer exactement, semble supérieure. Cette difficulté ne pourrait être résolue que par un microscope ayant un pouvoir de résolution plus grand.

En ce qui concerne le poids moléculaire, il n'est pas possible, malheureusement, de comparer les valeurs obtenues par la photographie électronique avec celles de la diffusion de la lumière. En effet, chaque méthode est entachée d'une telle incertitude qu'on ne peut guère avoir qu'un ordre de grandeur. D'après la photographie électronique, la longueur moyenne de la chaîne ne peut être déterminée qu'en négligeant celles qui sont enroulées en pelotes. Le résultat statistique est ainsi faussé. Sous cette réserve, on obtient la longueur moyenne de 700 à 750 Å. Pour une largeur de 3 Å, elle serait constituée par 230 à 250 molécules de ThO_2 et aurait un poids de 70.000. Pour former une largeur de 18 Å, il faudrait accoler 36 chaînes ce qui donnerait un poids égal à 2.600.000. La diffusion de la lumière donne dans ce cas un poids de 4.000.000. Etant donné l'incertitude sur l'épaisseur de la chaîne, on ne peut tirer aucune conclusion.

Il est certain que dans un cas très difficile comme celui de l'hydroxyde de thorium, contenant des molécules très ionisées et polydispersées, on est loin des conditions habituelles et il ne faut pas s'étonner que les méthodes, valables dans les conditions plus simples, ne donnent que des approximations. Elles auraient besoin d'une adaptation, sans changement de principe.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. MATHIEU-SICAUD. — *Thèse ès sciences physiques*, Paris, 1950.

(2) J. DUCLAUX. — *Les Colloïdes*. Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1929 ; *Die makromol. Chem.* (1951), VI, 149.

(3) J. TONNELAT et S. GUINAND. — *C. rend. Ac. Sci.* (1949), **228**, 602.

S. GUINAND et J. TONNELAT. — *J. chim. phys.* (1952), **49**, 486.

(4) G. LUNDGREN et L. G. SILLEN. — *Naturw.* (1949), **36**, 345.

SUR L'EFFET ÉLECTROVISQUEUX. III. SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE THORIUM

par M[me] A. DOBRY
(Institut de Biologie physico-chimique, Paris)

Manuscrit reçu le 16-6-53

SOMMAIRE

Trois mécanismes différents sont connus par lesquels les charges électriques peuvent influencer la viscosité d'une suspension ou d'une solution colloïdale. Chacun d'eux provoque un effet électrovisqueux. Expérimentalement, on ne mesure qu'un effet global. Dans le cas de solutions colloïdales d'hydroxyde de thorium, il semble que toutes les trois causes agissent simultanément, donnant une valeur élevée à l'effet global. On essaie de séparer la part de chacun des effets, en se servant des données supplémentaires, obtenues par la diffusion de la lumière. L'étude de la viscosité seule est insuffisante.

Dans un milieu non ionisé, la viscosité spécifique des suspensions dépend de trois facteurs : la forme des particules, leurs dimensions et leur degré de solvatation. Le problème peut être traité par les méthodes ordinaires de l'hydrodynamique. Dans les milieux ionisants, un facteur supplémentaire complique l'interprétation des résultats : la couche double dont la densité et l'épaisseur varient suivant la composition du milieu. L'hydrodynamique ordinaire est alors insuffisante. Pour faire le calcul de la viscosité, il faut d'abord connaître le processus intime par lequel le facteur électrique agit. Or, le facteur électrique peut agir par trois processus différents.

La première contribution des charges électriques à l'augmentation de la viscosité a été déjà entrevue en 1916 par Smoluchowski (1). La façon dont les charges agissent se résume de la manière suivante : une particule chargée et sphérique (cette dernière condition uniquement pour permettre le calcul) est entourée d'une couche diffuse d'ions de charge opposée. L'ensemble forme une couche double. Au repos, le centre de gravité des charges opposées coïncide avec le centre de gravité des charges de la particule elle-même. Lorsque le liquide est soumis à un écoulement laminaire, il y a une déformation de la couche double, ce qui provoque un courant électrique et une dissipation supplémentaire d'énergie. Les particules sont supposées tellement éloignées les unes des autres qu'il n'y a pas d'interactions mutuelles entre les couches doubles ou les particules.

Smoluchowski (1), Krasny-Ergen (2) et récemment Booth (3) ont traité ce problème du point de vue théorique. L'équation finale qui donne la viscosité d'une suspension et à laquelle sont arrivés les deux premiers auteurs est donnée dans mon premier mémoire sur l'effet électrovisqueux (4) et je ne la reproduis pas.

Booth a repris le calcul, en tenant compte de certains facteurs, négligés par ses prédécesseurs, et a obtenu un résultat différent. Son équation, que je ne reproduis pas non plus, diffère de celle de Smoluchowski par un facteur très compliqué. Ce facteur diminue dans une très grande proportion la grandeur de l'effet électrovisqueux calculé par Smoluchowski.

J'appellerai l'effet précédent dû à la déformation de la couche double par l'écoulement laminaire : effet électrovisqueux n° 1.

Le second processus par lequel les charges électriques contribuent à l'augmentation de la viscosité a été mis en lumière récemment par Overbeek (5), qui a étudié l'effet électrovisqueux sur des solutions colloïdales d'iodure d'argent pour nombreuses concentrations en matière colloïdale avec ou sans électrolytes. Il n'a pas pu constater d'effet électrovisqueux à des concentrations très faibles en matière colloïdale. Par contre, il a observé que la viscosité devient d'autant plus grande que la concentration en particules est plus forte et que l'épaisseur de la couche double est plus grande.

A l'échelle moléculaire, on peut penser que le mécanisme est le suivant : lorsque deux particules, se trouvant dans deux couches adjacentes, sont entraînées par un courant laminaire, l'une ne peut dépasser l'autre qu'en effectuant un déplacement dans un sens perpendiculaire aux lignes du courant. Ce déplacement conduit à une dissipation d'énergie, donc à une augmentation de la viscosité. Cette augmentation est proportionnelle au nombre de rencontres, c'est-à-dire à la seconde puissance de la concentration. Pour des particules non chargées, ce déplacement est de l'ordre du rayon de la particule ;

mais pour les particules chargées, il est égal au rayon augmenté de l'épaisseur de la couche double. Il s'ensuit que l'augmentation de la viscosité est d'autant plus grande que l'épaisseur de la couche double est elle-même plus grande, c'est-à-dire que le milieu est plus pauvre en électrolytes.

J'appellerai cet effet : effet électrovisqueux n° 2.

La troisième influence des charges électriques sur la viscosité est liée au changement de la forme ou de solvatation (autrement dit, de l'encombrement hydrodynamique) de la particule en suspension en fonction de son degré d'ionisation. Ce changement de forme ne peut pas se produire avec les particules compactes, formées par un réseau cristallin ou par condensation à trois dimensions de valences principales : les distances entre les atomes ne sont pas extensibles dans ces conditions. Par contre, le changement de forme est concevable pour des macromolécules filiformes qui peuvent se pelotonner ou se dépelotonner, en immobilisant dans la pelote un volume plus ou moins grand de solvant.

L'exemple le plus connu de cet effet, que je dénommerai l'effet électrovisqueux n° 3, est celui de l'acide polyacrylique étudié par divers auteurs (6). La molécule de ce polyacide est une pelote compacte lorsqu'il n'est pas ionisé et se déroule totalement, lorsque cet acide est ionisé.

La théorie de la viscosité des solutions de particules filiformes étant faite, si la forme de la particule est connue à chaque degré d'ionisation, on peut calculer la viscosité en se basant sur les principes ordinaires de l'hydrodynamique, comme par exemple pour les macromolécules filiformes non ionisées.

Il y a cependant une remarque à faire. D'après l'exemple de l'acide polyacrylique, on pourrait croire qu'une molécule filiforme ionisée est toujours déployée. Mais les résultats expérimentaux récents montrent que ce n'est pas toujours le cas. L'influence des groupes voisins des groupes carboxyles est très forte. Les forces de cohésion de ces groupes et l'atmosphère ionique avoisinante agissent en sens inverse de la répulsion électrostatique réciproque des ions carboxyles ; et suivant la grandeur de la résultante, la molécule est plus ou moins pelotonnée. Par exemple, le copolymère de l'acide maléïque et du polystyrolène (en rapport 1 : 1) étudié par FERRY, FORDYCE et coll. (7) est une pelote. Elle se déroule progressivement par dilution. Le polymère du type :

```
—CH—C2H—
 |
CHCl.COONa
```

étudié récemment par SADRON (8), se comporte comme une pelote compacte jusqu'aux dilutions extrêmes.

En résumé, on peut exprimer la contribution de ces trois effets électrovisqueux par l'équation suivante :

$$\eta = \eta_0 \, (1 + K_1 \, K_2 \, K_3 \, \varphi) = \eta_0 \, (1 + K \, \varphi)$$

où K_1 est le facteur dû à l'effet électrovisqueux n° 1 (de SMOLUCHOWSKI), K_2 le facteur dû à l'effet électrovisqueux n° 2 (proport. à c^2), K_3 le facteur dû à l'effet électrovisqueux n° 3 (changement de forme et de solvatation) ; K_1 et K_2 sont égaux à l'unité lorsque les effets correspondants sont nuls ; K_3 est égal à 2,5 pour des particules sphériques et compactes quand l'effet électrovisqueux n° 3 est absent. Pour des particules non sphériques, sa valeur dépend de la forme de celles-ci et est inconnue *a priori*.

La valeur numérique expérimentale de chacun des coefficients K devrait être donnée par une théorie. La théorie est différente pour chacun des effets.

Expérimentalement, on ne mesure dans la plupart des cas qu'un effet global. Mais, en choisissant convenablement les suspensions, on peut supprimer deux des effets, et étudier le troisième isolément. C'est ce que j'ai tenté de faire dans les suspensions étudiées précédemment, en cherchant à mettre en évidence l'effet électrovisqueux n° 1. Il est très difficile, sinon impossible, de trouver des suspensions satisfaisant simultanément à toutes les conditions exigées par la théorie. Je n'ai pas trouvé une telle suspension. D'ailleurs, la suspension qui a servi à OVERBEEK ne satisfait non plus à toutes les conditions théoriques, de sorte que ni les théories, ni l'existence même de l'effet électrovisqueux de SMOLUCHOWSKI n'ont pu être, jusqu'à présent, confirmées ou infirmées.

Les résultats de mes recherches sur le carborundum ayant montré que l'effet électrovisqueux est d'autant plus grand que l'ionisation propre des particules est grande et les particules sont petites, j'ai pensé étudier les solutions des colloïdes minéraux ionisés et j'ai choisi d'hydroxyde de thorium colloïdal. Les raisons de ce choix sont les suivantes : 1) l'hydroxyde de thorium colloïdal est incolore et, par suite, la détermination de la taille de ses particules en solution est facile par la diffusion de la lumière ; 2) puisque le thorium possède quatre valences principales, on peut supposer que la condensation de l'hydroxyde en micelle colloïdale se fait suivant les trois dimensions, pour donner une particule compacte, non gonflable. Malheureusement, l'étude faite par les méthodes optiques m'a montré que cette dernière propriété n'est pas vérifiée par les expériences. Avec l'hydroxyde de thorium, les trois effets électrovisqueux ont lieu simultanément et l'étude qui suit donne la

ntative de résoudre le problème de trois variables, n attribuant à chacune sa part dans l'effet global.

artie expérimentale.

La préparation et la purification de la solution de hydroxyde de thorium ont été décrites dans le émoire précédent ([9]) (sur la forme et les dimensions e l'hydroxyde de thorium en solution) et je n'y eviens pas. Pour plus de clarté de ce qui suit, je ais néanmoins indiquer sommairement la compoition du colloïde et du liquide intermicellaire.

La solution colloïdale a été obtenue par hydrolyse u chlorure de thorium. La composition de la partie olloïdale correspond à la formule :

$$[(-\text{ Th O (OH)}_2-)n \text{ Th O (OH)}]^+ \text{ Cl}^-$$

es particules sont chargées positivement avec les *egenionen* Cl^-. Le liquide intermicellaire contient e l'acide chlorhydrique provenant de l'hydrolyse t qui est en équilibre avec la particule colloïdale. chaque taux d'acide chlorhydrique correspond un ertain degré d'hydrolyse, c'est-à-dire une certaine randeur du coefficient *n* dans la formule chimique e la particule colloïdale. Par dialyse, on élimine acide chlorhydrique du liquide intermicellaire et s'en reforme à partir du colloïde. Ainsi, le taux de ICl baisse progressivement avec la dialyse, tandis ue le facteur *n* augmente.

Pour étudier l'effet électrovisqueux, il faut faire s mesures de viscosité de la même suspension (ou olution colloïdale) en présence de diverses concenrations en électrolytes. Dans les expériences précéentes sur l'effet électrovisqueux (voir les mémoires I t II), j'ai changé la composition ionique du milieu ar addition progressive de KCl à une suspension otalement dialysée. Ce procédé est inapplicable aux olutions de colloïdes minéraux : une dialyse totale rovoque une coagulation. De même, lorsqu'on rrête la dialyse juste avant le point critique, toute ddition, même minime, d'électrolytes neutres provoque une coagulation. Dans le cas présent, j'ai mployé une autre technique : j'ai fait les mesures ur le même produit privé progressivement d'acide hlorhydrique par dialyse.

Les viscosités ont été mesurées dans le viscosimètre 'Ostwald ayant une longueur de capillaire de 0 cm et un rayon de 0,24 mm. La durée d'écoulement 'eau était 206,5 sec. T° = 25,00 ± 0,02°.

La densité des solutions a été déterminée dans un picnomètre de 5 cc de volume, la concentration des olutions en hydroxyde de thorium par calcination après addition d'ammoniaque) d'un volume connu.

La vitesse de migration électrophorétique a été léterminée dans un appareil dont la description est donnée antérieurement ([11]). Les électrodes auxiliaires 1 et 2 sont réunies à un électromètre et servent à déterminer la chute de potentiel dans la partie médiane de l'appareil et à contrôler l'invariance de la composition du liquide au cours de l'électrophorèse, dans cette partie de l'appareil. Après la fin de l'électrophorèse, la solution est séparée au milieu en deux parties égales et l'excès de thorine est dosé pondéralement dans le compartiment cathodique par rapport au compartiment anodique.

Les résultats sont réunis dans le tableau I.

On voit que la valeur de K augmente très peu pour la même solution (c'est-à-dire pour la même force ionique du liquide intermicellaire) lorsque la concentration croît de 0,2 à 2,0 %. Ainsi, comme dans les travaux précédents sur l'effet électrovisqueux, je pouvais comparer les viscosités spécifiques d'une dialyse à l'autre en ne faisant qu'une seule détermination de la viscosité à une concentration comprise entre les limites précédentes. Je ne commettais ainsi qu'une erreur négligeable vis-à-vis de l'effet enregistré.

Tableau I

HCl dans le liquide intermicellaire n 10^{-4}	Conc. en colloïde en poids %	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$	K	Vitesse de migration électrophorét. 10^{-4} cm/V sec.
Solution n° 1				
16,5	2,19	0,0351	25,2	
	1,77	0,0393	27,9	
8,23	0,885	0,0390	28,0	
8,23	1,79	0,0330	23,7	
6,0	2,12	0,0498	36,0	3,3
3,0	1,78	0,120	86,5	
2,5	0,618	0,108	78,0	
2,5	0,56	0,1255	90,0	
2,5	0,22	0,132	95,0	
Solution n° 2				
16,3	1,75	0,0310	21,1	
16,3	1,89	0,0327	22,2	
10,7	0,85	0,0367	25,0	3,52
8,77	0,427	0,034	23,2	
8,70	0,124	0,0312	21,2	
4,46	0,712	0,0419	29,3	
4,48	0,423	0,0466	32,5	
2,36	2,04	0,0917	65,5	
2,36	1,02	0,089	63,7	4,11
2,36	0,51	0,084	60,0	
1,16	1,523	0,250	180,5	
1,10	1,38	0,271	193	
1,10	0,46	0,271	193	

D'après les données du tableau I, on voit que la viscosité spécifique et la valeur de K augmentent neuf fois lorsque la concentration ionique du liquide intermicellaire diminue de $16{,}3.10^{-4}$ à $1{,}10.10^{-4}$ mol. L'augmentation de la viscosité est donc très grande. A la fin de la dialyse, la viscosité spécifique est de l'ordre de 0,25, c'est-à-dire équivalente à la viscosité des solutions des polymères à faible degré de polymérisation. Or, il faut tenir compte de la densité très élevée de la thorine en solution (7,0 à 7,2). En faisant la comparaison des solutions de même concentration en volume, on obtient pour la thorine des viscosités de même grandeur que pour les polymères fortement polymérisés. Mais la différence avec les solutions de hauts polymères réside dans un fait assez particulier pour des solutions d'une viscosité aussi élevée : la viscosité des solutions de thorine est presque indépendante de la concentration (dans le domaine des concentrations mesurées).

Discussion des résultats.

L'augmentation observée de la viscosité pouvait provenir de l'augmentation de la dimension des particules au cours de la dialyse ou de leur enchevêtrement, c'est-à-dire des facteurs indépendants des charges des particules. Il fallait démontrer que ces facteurs purement géométriques n'interviennent pas dans le phénomène observé. On peut le constater effectivement d'après les résultats suivants :

1) La taille des particules n'a pas d'influence sur la viscosité. Ceci a été démontré en séparant la solution de thorine par centrifugation prolongée (trois heures à 6.000 tours à la minute) en deux fractions contenant des particules de taille différente. La diffusion de la lumière, à concentration égale, a été environ dix fois supérieure pour la couche inférieure que pour la couche supérieure. A part la différence de taille des particules, les deux fractions étaient identiques : elles étaient en équilibre entre elles et avec le même liquide intermicellaire. Or, la viscosité des deux fractions à concentration égale était la même, comme le montre le tableau II. On a soumis, en plus, la solution de thorine à une filtration fractionnée sur un ultrafiltre poreux. La partie ultrafiltrée, composée de petites particules, avait la même viscosité spécifique que la partie retenue par l'ultrafiltre.

TABLEAU II

Influence de la grandeur des particules sur la viscosité au même taux d'électrolyte

HCl $n.10^{-4}$	Solution de petites part.		Solution de grandes part.	
	conc. %	K	conc. %	K
6,3	1,89	22,2	1,06	16,65
	0,95	20,3		
2,36	2,04	65,5	1,178	69,6
	1,02	63,7		
	0,51	60,0		

2) La viscosité est indépendante du gradient de vitesse employé. J'ai effectué des déterminations de viscosité dans le même viscosimètre avec des pressions différentes et les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU III

$Th(OH)_4$ colloïdal, 4e dialyse ; conc. en colloïde 1,40 %. $1{,}10.10^{-4}$ *n* HCl dans le liquide intermicellaire

P_{H_2O}	η_0 sec.	η_1 sec.	$\frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta^0}$	Gradient max.
10,0	274	391,7	0,438	890
10,635	255	367,3	0,438	946
11,755	230,8	332,1	0,438	1.040
13,97	194,5	279,9	0,439	1.232
16,90	161,4	232,2	0,438	1.500
21,69	128,8	185,4	0,439	1.910
24,97	109,2	157,1	0,438	2.200
28,95	114,1	135,4	0,438	2.580

3) La viscosité est indépendante de la concentration dans le domaine étudié (de 0,2 à 2,0 %) (voir tableau I).

On peut donc conclure des expériences précédentes que les particules sont sphériques à des concentrations supérieures à 0,2 %. Ce résultat est en accord avec les données de la diffusion de la lumière. Il en résulte que les facteurs purement géométriques, indépendants des charges, n'interviennent pas.

Il nous reste encore à examiner un peu plus près ce qui ce passe lorsqu'on fait varier *la concentration en colloïde au même degré de dialyse*. Comme nous avons vu, la viscosité est indépendante de la concentration, c'est-à-dire le produit $K_1K_2K_3$ est une constante. Or, la diffusion de la lumière montre que les pelotes, tout en restant sphériques, augmentent de volume par dilution : elles gonflent. K_3 doit donc augmenter par dilution. La théorie de l'effet de déroulement sur la viscosité en fonction de la concentration des électrolytes a été faite par OVERBEEK et J. J. HERMANS [10]. On peut la transposer dans le cas présent : lorsque la concentration en colloïde est suffisamment forte, il y a interpénétration (ou compression) des couches doubles diffuses. Chaque charge de la particule se trouve ainsi plus compensée

par les gegenionen que lorsque la particule est isolée et la couche double est plus diffuse. Tout se passe comme si son degré d'ionisation était diminué. Il en résulte un pelotonnement plus grand.

On devrait donc observer une augmentation de la viscosité lors de la dilution. Or, la viscosité reste constante.

Cette invariance ne peut se produire que si l'un des autres effets électrovisqueux diminue dans le même rapport.

Il nous reste maintenant à essayer de dégager la part qui revient à chacun des effets électrovisqueux dans l'augmentation de la viscosité *au cours de la dialyse.*

La diffusion de la lumière montre que la dimension moyenne des pelotes, comparée à la même concentration, diminue avec la dialyse. Ceci provient de la diminution progressive du nombre des groupes ionisés par suite de la perte de chlore par hydrolyse. Donc, K_3 diminue.

Dans l'état actuel des moyens expérimentaux, le partage entre les responsabilités qui reviennent, dans l'augmentation de la viscosité, aux effets n° 1 et n° 2, n'est pas possible. Comme l'effet global augmente, on doit admettre que soit K_1, soit K_2, ou bien les deux à la fois augmentent. La théorie exige que K_2 augmente, mais nous ne savons pas de combien.

Ainsi, l'existence et la grandeur de l'effet électrovisqueux de SMOLUCHOWSKI restent jusqu'à présent sans vérification expérimentale irréfutable.

Pour pouvoir entreprendre une étude approfondie de l'effet électrovisqueux, il faut disposer d'autres méthodes physiques en plus de la viscosité. Malheureusement, la seule méthode qui donne l'encombrement de la particule en solution, est la méthode de la diffusion de la lumière. Or, la méthode de la diffusion de la lumière est sujette à beaucoup de critiques. Il faut être très prudent pour interpréter les mesures, surtout lorsqu'on a affaire à des particules ionisées, où les interactions faussent souvent les données.

J'ai donc décrit le présent travail surtout pour illustrer la complexité de l'effet électrovisqueux et les difficultés qu'on rencontre dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. V. SMOLUCHOWSKI. — *Koll. Z.* (1916), **18,** 190.
(2) W. KRASNY-ERGEN. — *Koll. Z.* (1936), **74,** 172.
(3) F. BOOTH. — *Proc. Roy. Soc. A* (1950), **203,** 533.
(4) A. DOBRY. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47,** 402.
(5) G. J. HARMSEN, J. V. SCHOOTEN et J. Th. G. OVERBEEK. — *J. of Coll. Sci.* (1953), **8,** 64.
(6) W. KERN. — *Z. physik. Ch. A* (1938), **181,** 249, 283 ; *ibid. A* (1939), **184,** 197, 302.
A. KATCHALSKY et N. STEINBERG. — *J. of polym. Sci.* (1953), **10,** 253.
W. KUHN, E. KUNZLE et A. KATCHALSKY. — *Helv. chim. Acta* (1948), **31,** 1994.
(7) FERRY J. D., UDY D. C., WU F. C., HECKLER G. E. et FORDYCE D. B. — *J. of Coll. Sci.* (1951), **6,** 429.
(8) SADRON Ch. — Communication au Colloque à Freiburg-in-Br., le 26 avril 1953.
(9) A. DOBRY, S. GUINAND et A. MATHIEU-SIGAUD. — *J. Chim. Phys.* (1953). **50,** 499
(10) J. J. HERMANS et J. Th. G. OVERBEEK. — *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1948), **57,** 154.
(11) A. DOBRY. — *J. Chim. Phys.* (1938), **35,** 16 ; (1950), **47,** 402.

THÉORIE DES GAZ. XVII. CHALEUR DE LIQUÉFACTION

par M. Jacques DUCLAUX

Manuscrit reçu le 22-6-53

SOMMAIRE

La nouvelle théorie proposée pour les gaz permet de calculer la chaleur de liquéfaction en partant des données de compressibilité, par application de la loi habituelle du déplacement de l'équilibre avec la température.

La théorie développée dans les mémoires précédents permet de calculer la chaleur de liquéfaction d'un gaz en partant uniquement des mesures de compressibilité faites au-dessus de la température critique.

La base de la théorie est l'hypothèse de la condensation progressive des molécules simples du gaz en assemblages de 2, 4, 8 unités. Nous représentons par C_n la concentration des assemblages de 2^n molécules simples ($n = 0, 1, 2, 3...$) et ces concentrations se déduisent les unes des autres par la loi générale :

$$C_n^2 = K_n \, C_{n+1}$$

Les coefficients K sont fonction de la température.

L'association de deux assemblages de degré n en un assemblage de degré $(n + 1)$ dégage une certaine quantité de chaleur Q_n. Dans ce qui suit, nous admettons que le volume reste constant. Nous sommes ainsi amenés à représenter la variation des coefficients K en fonction de la température par la formule générale :

$$\frac{dL.K.}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \qquad (1)$$

Les valeurs des K étant connues d'après les mesures de compressibilité, cette relation nous permet de calculer les Q.

Les variations des coefficients K avec la température ne pouvant pas, dans l'état actuel de la théorie, être représentées par une formule algébrique, il faut avoir recours au calcul numérique. Je l'ai fait pour l'azote au volume 0,01 (unités Amagat) pour lequel la compressibilité a été mesurée entre — 146° et + 400°. Pour d'autres volumes, les résultats sont moins sûrs parce que les mesures de compressibilité manquent, soit à basse, soit à haute température. Les proportions relatives des divers agrégats sont par exemple :

	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
— 146°32	300	181	66	8,8	0,15
— 102°25	464	195	34	1,07	—
0°	656	155	8,6	0,03	—
400°	846	76	0,61	—	—

Nous pouvons déduire de ces chiffres les valeurs des coefficients K. Mais elles ne sont pas directement utilisables pour le calcul de la chaleur de vaporisation, car elles se rapportent à des températures supérieures au point critique, tandis que bien entendu les chaleurs de vaporisation n'ont de sens qu'au-dessous. Il faut donc extrapoler vers les basses températures.

Les valeurs des K sont très exactement représentées par la formule :

$$\log K = 2{,}4557 - 129{,}42 \frac{1}{T} + 0{,}6 \log T \qquad (2)$$

dans laquelle le symbole *log* représente les logarithmes vulgaires. Pour l'azote, les valeurs des K sont indépendantes du degré d'association, c'est-à-dire que K_n est indépendant de n. Il en dépend pour d'autres gaz comme l'oxygène et c'est pour cette raison que les calculs ont été faits sur l'azote.

La concordance des chiffres observés et des chiffres calculés par la formule 2 étant un élément important, je donne le détail des chiffres dans le tableau I.

Les écarts sont de l'ordre de 1/1.000e, sauf au-dessus de 100°. Mais alors les valeurs expérimentales sont incertaines en raison de la faible grandeur de l'association. De plus, les températures élevées ont été étudiées par Holborn, les plus basses par Kamerlingh Onnes et dans la région commune, il y a entre leurs chiffres des différences sensibles.

La concordance étant satisfaisante, pour des valeurs de T allant de 127° à 627°, nous pouvons

TABLEAU I

Valeurs de log K

T	Obs.	Calc.	Diff. × 10³
— 146°32	2,696	2,697	1
— 144°46	2,717	2,716	1
— 141°53	2,747	2,744	3
— 131°27	2,841	2,835	6
— 121°19	2,919	2,913	6
— 102°25	3,033	3,038	5
— 81°10	3,152	3,152	0
— 50°26	3,279	3,284	5
— 23°62	3,369	3,375	6
0°	3,444	3,444	0
20°	3,491	3,494	3
100°	3,658	3,652	6
200°	3,799	3,787	12
300°	3,900	3,885	15
400°	3,975	3,960	15

extrapoler au-dessous et nous trouvons ainsi, par exemple à — 200° :

$$\log K = 1{,}8050 \quad \text{et} \quad \frac{d \log K}{d\ 1/T} = 148.5$$

soit en appliquant la formule (1) :

$$Q = 680 \text{ cal.}$$

Liquéfaction. — L'interprétation de la liquéfaction a été donnée dans un mémoire précédent (¹). Lorsque le volume du gaz diminue progressivement, à une température inférieure au point critique, il arrive un moment où la pression diminue aussi par suite de la formation de gros agrégats. La masse gazeuse doit alors se séparer en deux phases. Le volume continuant à diminuer, la phase gazeuse disparaît. Au-delà d'une certaine limite, la pression augmente de nouveau par influence de covolume. La liquéfaction est seulement le passage d'un état peu condensé à un état très condensé.

Lorsqu'elle se produit sous une pression faible, comme par exemple la pression atmosphérique, la vapeur saturante est proche de l'état parfait, c'est-à-dire que son association est faible. Nous admettrons qu'elle est nulle.

Au contraire, le liquide est très fortement associé. Nous admettrons qu'il l'est totalement, c'est-à-dire que toute sa masse ne forme qu'un seul agrégat.

Dans ces conditions, N molécules simples commencent par s'associer en dégageant la chaleur Q que nous venons de calculer. Les molécules doubles s'associent à leur tour en quadruples en dégageant la chaleur Q/2 puisque pour l'azote, Q est indépendant du degré d'association et de la valeur de *n*. Au stade suivant, il se dégagera Q/4 et ainsi de suite, de telle manière que la chaleur dégagée à volume constant par l'association totale sera :

$$Q\ (1 + 1/2 + 1/4 + 1/8 + \ldots) = 2\ Q = 1.360 \text{ cal.}$$

soit par gramme 48,5 cal.

La chaleur de vaporisation de l'azote a été mesurée directement et les résultats sont :

— 195°6	47,65 cal.
— 200°	48,87 cal.
— 205°	50,24 cal.

Pour rendre ces chiffres comparables aux nôtres, il faut retrancher le travail extérieur, c'est-à-dire environ RT par mol./gr. ; à — 200°, ce travail est 146 cal., soit 5,2 par gramme. La différence est 43,7 comparée à notre chiffre 48,5. On ne pouvait pas espérer une meilleure concordance : nous devions trouver un chiffre un peu trop élevé puisque la valeur saturée est un peu associée, tandis que le liquide ne l'est pas totalement.

Cependant, il se pourrait que cet accord presque parfait soit en partie le résultat d'une compensation fortuite d'erreurs. La théorie qui nous a conduit est trop simple et devra être perfectionnée dans les détails. En plus, notre mode de calcul de la chaleur de vaporisation prête à la critique puisque les K ne sont pas, comme je l'ai déjà dit, de véritables constantes de réaction au sens de la loi d'action de masses. Ce ne sont pour le moment que des modes de calcul. Mais il est remarquable qu'en les traitant comme de véritables constantes de réaction, nous obtenions des résultats exacts. Il est difficile de croire que cette concordance soit un effet du hasard. C'est pourquoi j'ai tenu à exposer le principe de la méthode, son perfectionnement se présentant comme difficile en raison du manque de données expérimentales, qui obligera à des extrapolations assez incertaines.

Tracé des isothermes. — Dans les mémoires précédents, les isothermes avaient été tracées en partant d'une courbe de base, par une dilatation F et une translation Δ. Ici, nous les définissons par le facteur F et les coefficients K. Les deux procédés sont équivalents puisqu'il existe (²) une relation entre les Δ et les K. L'emploi des K est certainement plus logique puisque cette lettre représente une constante de réaction dont la signification physico-chimique est claire, tandis que les translations ne représentent rien. Mais leur emploi facilite dans une grande mesure les calculs numériques, et ils ont une telle importance

dans cette étude que nous serons encore souvent amenés à faire appel aux translations. Elles ne seront qu'une étape et l'effort doit maintenant porter sur l'amélioration et l'interprétation de la formule 2 qui relie les constantes d'association à la température. Sur les trois coefficients numériques qu'elle contient, il semble qu'il sera possible d'en supprimer un, au moins pour les gaz qui satisfont à la règle des états correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Duclaux. — *Journ. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 873.
(2) J. Duclaux. — *Journ. Phys.*, 1953 (à l'impression).

ROLE DE L'OXYGÈNE DANS LES LUMINOPHORES S Zn (Cu)

par EDMOND GRILLOT
Laboratoire de Luminescence. Faculté des Sciences P.C.B. Paris

Manuscrit reçu le 9-7-53

SOMMAIRE

La nature des deux sortes de centres luminogènes, respectivement responsables des bandes d'émission verte et bleue du sulfure de zinc activé au cuivre a déjà fait l'objet de nombreuses hypothèses. Aucune d'elles, cependant, ne parvient à rendre compte de tous les phénomènes observés sur la luminescence de ce produit.

Sur la base de résultats de travaux expérimentaux, les nouveaux modèles simples suivants sont proposés ici : un centre bleu serait construit avec un ion cuivre uniquement entouré d'ions soufre, un centre vert avec un ion cuivre dont l'entourage comprend un ion oxygène.

A l'aide de ces deux modèles, l'influence des différents facteurs et notamment l'action de l'oxygène gazeux, la concentration du cuivre, le caractère réducteur de l'atmosphère de calcination et la teneur d'oxyde de zinc additionnel, sur la répartition numérique de ces deux sortes de centres peut être prévue qualitativement et, pour certains, en ordre de grandeur.

Introduction.

Dans un récent mémoire, F. A. KROEGER et J. A. M. DIKHOFF (1) ont montré que sous l'action de l'oxygène introduit à l'état d'oxyde de zinc, les spectres d'absorption et de luminescence du sulfure de zinc subissent un déplacement d'une centaine d'angstrôms vers les grandes longueurs d'onde. La variation des dimensions de la maille cristalline lors du passage du sulfure de zinc pur à la solution solide S Zn + 1 mole % O Zn ne saurait, selon ces auteurs, expliquer ni le sens, ni l'importance du déplacement des spectres d'absorption et de fluorescence fondamentale à — 180°. Ils admettent donc un effet spécifique de l'oxygène, donnant naissance à des niveaux d'énergie O^{2-}, au-dessus de la bande pleine du soufre S^{2-}. Quant à l'effet observé pour la luminescence des sulfures de zinc activés, ils l'expliquent par une tendance que présenteraient les atomes d'oxygène ainsi introduits à s'associer à ceux des éléments étrangers activateurs. L'addition d'oxyde de zinc aurait donc pour effet de substituer un centre luminogène oxygéné ($O^{2-}A^{+}$) à un centre sulfuré ($S^{2-}A^{+}$), aux endroits du réseau où l'oxygène est présent.

Dans une précédente publication (2), nous avons également mis en évidence l'influence de l'état d'oxydation des centres luminogènes sur la répartition spectrale de la fluorescence du sulfure de zinc activé au cuivre. Dans nos expériences, l'oxydation des centres était produite par l'oxygène gazeux, en quantités d'ailleurs extrêmement petites, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celles de cuivre activateur. L'effet de l'oxydation consistait bien également à déplacer le spectre d'émission photoluminescente vers les grandes longueurs d'onde. Mais ce déplacement était beaucoup plus important : il atteignait environ 800 angströms, substituant la bande verte (maximum : 5.150 Å) du S Zn (Cu) à sa bande bleue (maximum : 4.350 Å).

Pour les sulfures de zinc activés à l'argent et à l'or, les résultats de F. A. KROEGER et J. A. M. DIKHOFF sont particulièrement nets. Par contre, pour ceux activés au cuivre, ils indiquent que leur étude s'est trouvée compliquée par l'apparition des deux bandes de cet activateur, l'une dans le vert et l'autre dans le bleu. Mais ils expliquent la prédominance de l'une et de l'autre par l'influence *directe* de la concentration de l'activateur, supposant que les centres luminogènes verts sont constitués par des ions Cu^{+}, alors que les bleus seraient Cu^{+}_{2}.

Le but du présent mémoire consiste à montrer que nos considérations de centres luminogènes verts constitués de cuivre lié à l'oxygène et de centres luminogènes bleus constitués de cuivre non lié à l'oxygène permettent d'expliquer l'influence *indirecte* de la concentration du cuivre sur le rapport du nombre des centres verts à celui des centres bleus, ainsi que d'autres influences signalées dans la littérature.

Remarques relatives aux différences entre les méthodes de préparation du sulfure de zinc.

Dans les recherches sur les substances luminescentes, il est toujours nécessaire de préciser avec beaucoup de détails les modes de préparation des matières premières utilisées et les traitements divers de transformation. Bien que les différences entre ces méthodes et traitements soient le plus souvent

plutôt de nature quantitative que qualitative, d'importantes modifications des propriétés luminescentes des produits peuvent en découler. C'est ainsi que *des différences quantitatives*, quelquefois même à peine décelables, comme la teneur de certains éléments activateurs ou extincteurs, *sont capables de provoquer des modifications qualitatives considérables*. Il semble, d'après nos observations, qu'il puisse en être ainsi de la teneur en oxygène.

La préparation du sulfure de zinc luminescent s'effectue le plus souvent en prenant comme matière première le précipité qui se forme par action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium sur une solution aqueuse très purifiée d'un sel de zinc. Il existe cependant une autre méthode qui consiste à utiliser comme matière première le solide qui précipite lentement à partir de solutions aqueuses mixtes de thiosulfate de sodium et d'un sel de zinc, soit en autoclave comme l'a d'abord préconisé A. GUNTZ ([3]) (*), soit comme nous le faisons nous-mêmes ([5], [6]) par ébullition de solutions extrêmement concentrées.

Ces deux modes de préparation conduisent à des échantillons de sulfure de zinc présentant des différences de teneur d'oxyde de zinc. En effet, le sulfure de zinc qui précipite par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium sur les ions zinc contient toujours une notable proportion d'hydroxyde de zinc qui précipite simultanément, en raison de phénomènes d'hydrolyse. Par dessication, cet hydroxyde de zinc se transforme en oxyde de zinc. La calcination à haute température de la matière première dans l'hydrogène sulfuré permet d'éliminer la plus grande partie de cet oxyde de zinc, comme le montre le déplacement de 3.400 à 3.350 angströms de la limite d'absorption de la substance. Mais il est certain que l'hydrogène sulfuré ne pénètre pas dans le réseau cristallin aussi librement qu'il le faudrait pour éliminer les toutes dernières traces d'oxyde de zinc et que des atomes d'oxygène doivent subsister malgré tout dans les régions de ce réseau les plus éloignées de la surface ou des défectuosités. Cette tendance à retenir les traces d'oxygène augmente si un activateur se trouve incorporé au réseau cristallin, comme il résulte des observations de F. A. KROEGER et J. A. M. DIKHOFF ([1]). Les difficultés démontrées par nous pour l'élimination des dernières traces de cuivre ([7]) permettent d'affirmer que, étant donnée cette tendance, l'efficacité de la calcination dans l'hydrogène sulfuré n'est pratiquement jamais totale.

Par contre, le produit qui précipite par action des ions thiosulfurique sur les ions zinc ne contient pas d'hydroxyde ou d'oxyde de zinc : le mécanisme de la précipitation est en effet tout autre ([6]) et de plus, à la fin de l'opération, le pH du milieu est trop bas pour permettre à une phase solide $(HO)_2Zn$ de subsister, si elle était apparue intermédiairement. Enfin, indépendamment d'amas de soufre dus à l'action des ions hydrogène sur les ions thiosulfurique dans la deuxième phase de la précipitation, chaque atome de zinc de ce précipité se trouve entouré de deux fois plus d'atomes de soufre que dans le sulfure de zinc ordinaire. Lors de la calcination, ce très important excès de soufre se dégage lentement, balayant réellement les dernières traces d'oxygène ayant pu subsister, soit dans le réseau cristallin, soit dans l'atmosphère qui l'environne.

C'est avec cette dernière matière première, additionnée de fondant halogéné (*) et de sel de cuivre (**) *en proportions constantes*, que nous avons obtenu des produits luminescents contenant :

— soit presque uniquement des centres bleus (***), si pendant toute la calcination et jusqu'à son retour à la température ordinaire, il est resté absolument à l'abri de l'oxygène ;

— soit au contraire presque uniquement des centres verts si, pendant ces opérations, il s'est trouvé au contact d'un nombre d'atomes d'oxygène du même ordre de grandeur que celui des atomes de cuivre incorporés ;

— soit enfin des centres bleus et des centres verts en proportions variables si la rentrée d'oxygène est inférieure à cette valeur. Dans ce dernier cas, leur répartition numérique peut être, soit homogène (fluorescence bleu clair, avec persistance verte plus ou moins accentuée) (****), soit hétérogène (masse plus

---

(*) E. T. ALLEN et J. L. CRENSHAW ([4]) avaient déjà signalé l'action sulfurante du thiosulfate de sodium sur l'ion zinc. Leur étude très sommaire, effectuée en tubes scellés, ne leur avait cependant pas permis de donner une représentation satisfaisante de la réaction, ni même d'expliquer le dégagement secondaire de gaz sulfureux qu'ils avaient eux-mêmes observé.

(*) Le rôle joué par le fondant halogéné dans la diffusion de l'impureté luminogène fait actuellement l'objet de recherches de Mme Marg. BANCIE-GRILLOT.

(**) Lorsqu'on humecte la poudre de SZn avec une solution de sel de cuivre, il se fait aussitôt du sulfure de cuivre noir. S'il s'agit de sulfate, l'anion n'intervient donc vraisemblablement pas dans l'incorporation du cuivre, mais reste superficiel. Une oxydation profonde due à cet anion est donc peu probable.

(***) Ce produit semble présenter beaucoup d'analogies avec celui que N. RIEHL et H. ORTMAN ([8]) ont préparé par une toute autre méthode.

(****) Ces produits, dont la bande d'émission est plus étalée vers le vert que celui à fluorescence bleu-violet sans persistance, semblent présenter beaucoup d'analogies avec ceux préparés par divers auteurs et notamment par KROEGER et ses collaborateurs, dans lesquels les centres bleus prédominent mais où les centres verts existent encore en proportion notable (rapport du nombre des centres verts à celui des centres bleus compris entre 1 et 0,2).

ou moins compacte à noyau de fluorescence bleue sans persistance ou avec très faible persistance et à régions périphériques vertes à longue persistance), selon que la rentrée d'oxygène est lente et progressive ou au contraire a lieu par à-coups.

Nature des deux sortes de centres luminogènes du S Zn(Cu).

Les résultats ci-dessus, qui montrent nettement qu'un nombre d'atomes d'oxygène sensiblement égal à celui des atomes de cuivre activateur suffit à transformer un produit à luminescence bleu vif sans persistance en un produit à luminescence verte à longue persistance, nous ont permis de conclure (2) que les centres verts et les centres bleus du sulfure de zinc activé au cuivre diffèrent par leur état d'oxydation. Cette minime quantité d'oxygène qui, introduite à haute température sous forme convenable (O_2 gazeux) suffit à transformer un centre bleu en centre vert, indique que cet élément n'a tendance à se fixer en premier lieu dans le réseau qu'à proximité du cuivre. La « compensation de volume » (1) pourrait jouer ici un rôle. Remarquons d'ailleurs qu'affirmer comme F. A. KROEGER et J. A. M. DIKHOFF (1) que les ions activateurs et oxygène ne sont pas distribués au hasard mais tendent à s'associer l'un l'autre, c'est une autre manière de dire, comme nous-mêmes, qu'une liaison chimique a tendance à se manifester dans le réseau cristallin entre ces deux sortes d'éléments.

Initialement (2), nous avions admis que la capacité d'émission verte ou bleue des centres pourrait s'expliquer, soit par une variation de la valence du cuivre, soit par une modification du type de cation complexe dans lequel ce métal se trouverait engagé et dans la formation duquel l'addition fusible pourrait également jouer un rôle. Il faut noter que nos expériences nous conduisaient à conclure, dans la première hypothèse, à une augmentation de valence lors du passage des centres bleus aux centres verts, comme l'avait envisagé S. ROTSCHILD (9) et à l'inverse de ce qui a été proposé ensuite par R. H. BUBE (10). Tenant compte de l'influence chimique des halogènes sur l'intensité de la fluorescence des échantillons de S Zn (Cu) et de leur présence au sein du cristal à une teneur sensiblement égale à celle du luminogène, montrée par F. A. KROEGER et J. E. HELLINGMAN (11), nous avions par la suite (12) plutôt penché vers la seconde hypothèse. Reprenant pour les centres verts le schéma $(Cu\ O\ Cl_2)^{2-}$, déjà formulé par A. GUNTZ (13), nous proposions pour les centres bleus un groupement complexe tétracoordonné du même type : $(Cu\ S\ Cl_2)^{2-}$.

L'argument suivant lequel de tels groupements complexes devraient engendrer des déformations du réseau cristallin décelables par les diagrammes de diffraction des rayons X n'était pas complètement convaincant car on peut supposer que leurs atomes constituants soient disposés respectivement sur des places rendues libres du réseau (*). Par contre, l'analogie des bandes d'émission du sulfure de zinc activé préparé avec fondant halogéné avec celles d'échantillons du même corps préparés soit par F. A. KROEGER et J. A. M. DIKHOFF avec des cations trivalents (14) ou de l'oxyde de zinc (1), soit par A. A. TCHEREPNIEV et T. C. DOBROLOUBSKAIA (15) avec des fondants à base de borax, d'acide borique, de sulfate de sodium ou de phosphate disodique montre que le chlore n'est pas un élément indispensable à la constitution des centres luminogènes (**). Elle nous incite donc à simplifier leur représentation.

Les schémas simples suivants, qui ne préjugent pas de la valence des ions cuivre, mais les supposent en un nœud zinc libre du réseau cristallin, rendent compte du phénomène d'oxydation des centres luminogènes que nous avons observé, comme il est dit plus haut :

1) *si, dans le réseau cristallin du luminophore S Zn (Cu), un ion cuivre activateur est complètement entouré d'ions soufre, il constitue un centre bleu ;*

2) *si, sous l'influence de l'oxygène à haute température, un de ces ions soufre se trouve remplacé par un ion oxygène, l'ion cuivre activateur voisin engendre, après refroidissement, un centre vert.*

Cette représentation simple rend mieux compte que l'interprétation précédente de l'identité des spectres de diffraction des rayons X des sulfures de zinc activés ou non. Elle rejoint d'ailleurs l'explication de F. A. KROEGER et J. DIKHOFF (1) du déplacement d'une centaine d'angstrôms du maximum d'émission des sulfures de zinc activés à l'argent et à l'or par fixation d'oxygène au voisinage de l'atome activateur. Remarquons de plus qu'elle pourrait être étendue au sulfure de cadmium luminescent, expliquant ainsi pourquoi le sulfure de cadmium exempt d'oxyde et activé à l'argent présente une belle fluorescence rouge (*) alors que celui contenant un peu d'oxyde n'émet que dans le rouge proche de l'extrémité du spectre visible.

Dans plusieurs publications, F. A. KROEGER et ses collaborateurs (1, 11, 17, 18, 19) ont proposé de représenter un centre vert par un ion cuivre monovalent Cu^+ fixé dans une lacune zinc du réseau et

---

(*) Leurs concentrations sont d'ailleurs très faibles.

(** Nous avons également observé qu'un appoint de 1 à 2 % de S Cd ne rend plus l'addition fusible halogénée indispensable, alors que la répartition spectrale de l'émission n'est que peu modifiée.

(***) La bande d'émission s'étend entre 6.150 Å et 8.500 Å (15).

un centre bleu par une paire d'atomes de cuivre portant ensemble une seule charge élémentaire positive : Cu_2^+. Les arguments étayant cette dernière représentation étaient :

1) la diminution du rapport du nombre des centres verts à celui des centres bleus par augmentation de la concentration du cuivre ;

2) les résultats de dosages chimiques de l'ion chlore dans des produits bleus à haute concentration de cuivre (10^{-4}) indiquant approximativement un ion chlore pour deux ions ou atomes cuivre.

Ce dernier argument ne tient pas compte du fait que, pour une concentration relativement grande de cuivre, telle 10^{-4}, tous les atomes de cuivre introduits ne constituent pas des centres luminogènes. Quant à l'influence de la concentration du cuivre sur la répartition numérique des deux sortes de centres, nous allons maintenant montrer que notre représentation simple actuelle est également capable d'en rendre compte.

Influence de la concentration du cuivre sur la répartition numérique des deux sortes de centres.

Dans plusieurs séries d'expériences faites par des auteurs différents, l'influence de la concentration du cuivre incorporé dans le luminophore sur le rapport du nombre des centres verts à celui des centres bleus, respectivement responsables des deux bandes de luminescence du S Zn (Cu) s'est trouvée démontrée. Par exemple, S. ROTSCHILD [9] a indiqué que pour des concentrations moyennes de cuivre (6.10^{-5}), la bande verte avec maximum à 5.230 angströms est seule visible, alors que la luminescence tourne au bleu aussi bien par diminution de cette concentration du cuivre que par son augmentation. S. ROTSCHILD considère que dans les luminophores à très faible teneur en cuivre, l'émission bleue doit être attribuée au sulfure de zinc self-activé, alors que dans ceux contenant plus de 6.10^{-5} de cuivre, la bande avec maximum de 4.450 angströms serait due à une nouvelle sorte de centres luminogènes constitués par des ions cuivre monovalents. Il constate de plus que la position spectrale des deux bandes, ainsi que le rapport de leur intensité dépend également de la température de calcination, de la quantité et de la sorte de sel halogéné présent, ainsi que de la composition de l'atmosphère dans laquelle la calcination a lieu ; enfin, comme A. GUNTZ [20] l'avait déjà observé en 1926, il signale aussi une influence de la présence de O Zn. F. A. KROEGER et ses collaborateurs [1, 18 et 19] d'une part, A. A. TCHEREPNIEV et T. C. DOBROLOUBSKAIA [15] d'autre part, en faisant varier chacun à leur manière les facteurs ci-dessus indiqués, ont publié des résultats expérimentaux, souvent détaillés, qui confirment ces observations.

Calcinations dans nos conditions opératoires.

Nos actuelles représentations des deux sortes de centres du S Zn (Cu) impliquent également cette influence de la concentration du cuivre sur leur répartition numérique. Plus la teneur en cuivre du luminophore est grande et plus, en effet, doit être grande la quantité d'oxygène introduite pour transformer tous les centres bleus en centres verts. Réciproquement, si les conditions opératoires sont bien définies et en particulier si la rentrée d'oxygène à haute température est strictement la même dans toute une série de calcinations successives, la proportion de centres oxydés sera d'autant plus faible que la teneur en cuivre sera grande et par conséquent l'augmentation de celle-ci doit favoriser la prédominance des centres bleus.

Remarquons que, pour les faibles teneurs en cuivre (de 10^{-6} à 10^{-5}), ce raisonnement s'oppose dans une certaine mesure aux conclusions de S. ROTSCHILD [8]. Il confirme cependant nos propres expérimentations, ainsi que celles de B. M. GOUGUEL [21] qui, avec seulement 10^{-6} de cuivre incorporé au sulfure de zinc, obtient déjà un produit vert avec maximum d'émission entre 5.100 et 5.200 angströms. Cependant, nous n'examinerons pas cette question dans le présent mémoire. Les auteurs qui ont observé à faible teneur de cuivre une tendance à la prédominance des centres bleus considèrent que ceux-ci sont ceux du sulfure de zinc self-activé. En ce qui nous concerne, nous poursuivons nos recherches pour essayer de préciser si un tel sulfure de zinc self-activé existe ou non.

Calcul de la répartition numérique des centres bleus et verts.

Examinons maintenant l'influence de la concentration du cuivre dans la répartition numérique des centres bleus et verts, telle qu'elle se manifeste dans le cas de calcinations dans des atmosphères de compositions bien déterminées (inertes, oxydantes ou réductrices), d'échantillons de sulfure de zinc contenant une petite proportion d'oxyde de zinc, comme c'est le cas des produits préparés à partir du précipité formé par action de l'hydrogène sulfuré sur les ions zinc.

Supposons que, dans une même série d'expériences, on opère à chaque fois sur 1 mole de sulfure de zinc contenant « a » mole d'oxyde de zinc :

a = nombre de mole O Zn par mole de S Zn.

Au cours de calcinations à la même température « T° », dans des atmosphères de compositions identiques, incorporons à cette substance « b » atome-gramme de cuivre :

b = nombre d'at.-g. Cu incorporé par mole de S Zn

De plus, en accord avec les résultats expérimentaux et les conclusions de F. A. KROEGER et J. DIKHOFF [1], considérons qu'après la calcination des paires d'atomes ou ions oxygène-activateur existent dans le luminophore à une concentration excédant celle d'une distribution au hasard. Cela revient à admettre que, pendant la calcination, quelques-uns des ions oxygène fixés en des nœuds du réseau cristallin de la solution solide 1 S Zn + a O Zn (*) ont pu quitter cette position, se déplacer plus ou moins librement dans le réseau cristallin puis se fixer au voisinage d'ions cuivre. Si l'on représente entre parenthèses les ions ou groupements d'ions situés en position fixe dans le réseau cristallin, cette libération première d'ions oxygène s'écrirait :

$$(Zn^{++}, O^{--}) \rightarrow (Zn^{++}) + O^{--} \qquad \text{(I)}$$

mais il s'agit probablement d'un phénomène différent d'une simple dissociation d'oxyde de zinc avec dégagement d'oxygène dans l'atmosphère. Ces ions oxygène libres, cheminant dans le réseau, peuvent rencontrer des ions cuivre qui y ont été préalablement incorporés ; ils auraient alors tendance à se substituer à un ion soufre voisin [par exemple, par « compensation de volume » [1]] (**) :

$$(Cu^{++}, S^{--}) + O^{--} \rightarrow (Cu^{++}, O^{--}) + S^{--} \qquad \text{(II)}$$

Selon notre hypothèse, cette dernière réaction correspondrait à la transformation d'un centre bleu en centre vert. La facile oxydation des centres bleus par l'oxygène gazeux nous conduit à penser que le coefficient de vitesse de cette réaction (II) est très grand. Par contre, celui de la réaction (I) serait extrêmement petit puisque, même avec un gros excès d'oxyde de zinc, il peut encore rester des centres bleus en proportions notables. Ainsi, à moins de valeurs particulièrement petites de « b », ce serait la vitesse de la réaction (I) qui dominerait l'évolution du système (***). Le nombre « x » d'atome-gramme d'oxygène fourni par l'oxyde de zinc au cuivre luminogène (*) :

x = nombre d'at.-gr. O lié au Cu dans I mole S Zn

dépendrait surtout de « a » et de « T° » et ne varierait pas ou varierait peu avec « b », sauf pour des valeurs particulièrement petites de ce dernier.

On sait que, pour une intensité d'excitation donnée, l'énergie de l'émission luminescente d'un S Zn (Cu) n'est pas proportionnelle à la concentration de cuivre introduit : rapidement puis lentement croissante avec celle-ci, elle atteint une valeur maximum puis décroît. Comme il a déjà été remarqué plus haut, tous les atomes de cuivre introduits ne constituent donc pas des centres luminogènes. La fraction de « b » qui sert à construire des centres se répartit en « x » liés à l'oxygène et par conséquent formant des centres verts et « y » non liés à l'oxygène et par conséquent formant des centres bleus. Si, pour la simplicité des formules ultérieures on pose :

$$y = \alpha . (b - x) \text{ avec } \alpha \leq 1 \qquad \text{(III)}$$

le rapport du nombre des centres verts à celui des centres bleus s'écrit :

$$\frac{N_{vert}}{N_{bleu}} = \frac{I}{\alpha} \cdot \frac{x}{b - x} \qquad \text{(IV)}$$

Ce rapport $\frac{N_{vert}}{N_{bleu}}$ ne pourrait être mesuré à partir des répartitions énergétiques spectrales de l'émission fluorescente à — 180° que si les rapports des sections efficaces et des rendements de fluorescence des deux sortes de centres étaient connus et si aucun transfert d'énergie ne pouvait avoir lieu entre eux (**). Dans l'ignorance de ces valeurs et de ce fait, on ne peut déduire de ces répartitions énergétiques qu'une valeur « R », proportionnelle à $\frac{N_{vert}}{N_{bleu}}$, soit :

$$R = \beta \frac{N_{vert}}{N_{bleu}} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{x}{b - x} = k . \frac{x}{b - x} \qquad \text{(V)}$$

(*) « a » restera ici toujours plus petit ou égal à 0,01.

(**) Nous supposerons ici, par raison de simplicité, que les ions cuivre fixés dans le réseau sont divalents. Mais une autre valence ne changerait pas le raisonnement.

(***) L'influence de la durée de la calcination sur la couleur de l'émission de fluorescence et sur la phosphorescence de S Zn (Cu), observée par N. RIEHL et H. ORTMAN [22] est en accord avec cette hypothèse.

(*) « x » est toujours très petit par rapport à « a » ; il est plus petit ou égal à « b ».

(**) KROEGER, HELLINGMAN et SMIT [18] ont montré que la répartition énergétique spectrale de l'émission fluorescente d'un même échantillon de S Zn(Cu) est différente si la température de celui-ci est, soit 25° C, soit — 180° C. Le plus grand nombre apparent de centres verts à 25° C peut être attribué à des transferts d'énergie des centres bleus aux centres verts. Il n'est cependant pas impossible qu'à un degré moindre, ce processus ait encore lieu à — 180°. Dans l'affirmative, il interviendrait aussi dans le facteur β.

'ariation théorique de « R » avec la concentration cuivre.

Considérons d'abord une série d'échantillons cal-nés *à la même température, dans des atmosphères arfaitement identiques.* « a » et « T° » étant constants u cours de ces diverses calcinations, « x » doit eu varier, même si on donne à « b » différentes aleurs. En première approximation, supposons x » constant. La valeur « b_1 » de la concentration u cuivre pour laquelle le nombre « R » a une valeur onnée « R_1 », déduite de (V) est :

$$b_1 = \left(1 + \frac{k}{R_1}\right) . x \qquad \text{(VI)}$$

: par conséquent le rapport des concentrations de uivre correspondant respectivement à des valeurs onnées R_2 et R_1 du nombre « R » doit être :

$$\frac{b_2}{b_1} = \frac{R_1}{R_2} \cdot \frac{k + R_2}{k + R_1} \qquad \text{(VII)}$$

Comme « k » est nécessairement un nombre positif, n voit que pour passer d'une valeur R_1 à une aleur R_2 plus petite, il faut accroître la concen-ration du cuivre :

$$b_2 > b_1 \quad \text{si} \quad R_2 < R_1 \qquad \text{(VIII)}$$

Pour les valeurs moyennes et élevées de la teneur n cuivre, cette conclusion est bien conforme aux ésultats auxquels ont abouti tous les auteurs qui nt étudié l'influence de la concentration du cuivre ır l'importance relative des bandes verte et bleue u S Zn(Cu).

'as des calcinations dans des atmosphères $SH_2 + ClH$.

Dans les figures 4 et 6 de leur mémoire, F. A. Kroeger, J. E. Hellingman et N. W. Smit [18] nt donné un nombre suffisant de valeurs de « R » our différentes concentrations « b » de cuivre, après alcination, soit à 1.200° C, soit à 900° C, dans des tmosphères composées en proportions variables ıais bien définies d'hydrogène sulfuré et de gaz ılorhydrique, pour que nous soyons tentés de omparer quantitativement leurs résultats à ceux alculés à partir de la formule (VII). Pour faire ce alcul, il faut donner à « k » une valeur quelque peu rbitraire. A la suite de mesures effectuées sous xcitation par des rayons cathodiques, F. A. Kroe-er et J. Dikhoff [14] avaient choisi la valeur 3 our le coefficient que nous appelons ici « k ». Dans tableau I, dans lequel sont comparées les valeurs élles et calculées de la concentration du cuivre onduisant, après calcination à 1.200° dans diverses mosphères, à des valeurs : 4, 3, 2, 1 et 0,2 de « R », ette valeur arbitraire 3 de « k » a été reprise, ainsi que les deux autres valeurs arbitraires 1 et 10. En raison des incertitudes dont cette valeur de « k » est entachée, d'où résultent des variations du simple au triple des valeurs calculées de « b_2 » consignées dans le tableau I, celles-ci ne peuvent fournir qu'une première indication assez imprécise. Il apparaît cependant nettement, non seulement que les varia-tions observées ont bien lieu dans le sens prévu, mais encore que leur ordre de grandeur est compa-rable à ce qui a pu être calculé.

Les différences entre les valeurs réelles et les valeurs calculées peuvent trouver de plus une expli-cation complémentaire en tenant compte des quatre facteurs suivants :

1) une légère augmentation de « x » avec « b », prévisible si la vitesse de la réaction (II) n'est pas extrêmement grande ou si la diffusion de l'oxygène dans le cristal subit un gêne. Cette augmentation, négligée dans les calculs, serait la cause d'une moins rapide décroissance de « R » lorsque « b » augmente ;

2) même pour les concentrations faibles et moyennes de cuivre, le nombre total des centres luminogènes (bleus plus verts) augmente moins vite que la concentration de ce métal. Or, dans les calculs nous avons supposé « k » et par conséquent « α » constant, alors qu'en fait « α » diminue lorsque « b » augmente, sa variation étant certainement beaucoup plus importante que celle de « x » et agissant sur « R » dans le même sens que ce dernier. La conjonction de ces deux facteurs peut expliquer que pour R = 3, R = 2 et le plus souvent R = 1, les valeurs réelles soient supérieures à celles calculées ;

3) la formation de centres extincteurs pour des concentrations élevées de cuivre. Leur effet est probablement différent sur les deux sortes de centres luminogènes ;

4) dans ces mélanges gazeux n % $S H_2$ + (100 — n)% Cl H, l'action spécifique du gaz chlorhydrique, susceptible de détruire les centres verts en raison de leur caractère oxygéné et de rester sans action notable sur les centres bleus, Pour les concentrations de cuivre inférieures à 10^{-5}, pour lesquelles les résul-tats de F. A. Kroeger, J. E. Hellingman et N.W. Smit [18] montrent que l'accroissement de la teneur en gaz chlorhydrique favorise la luminescence bleue, il n'est pas exclu que ce dernier facteur joue égale-ment, et même s'y montre prépondérant.

Influence du caractère réducteur de l'atmosphère de calcination.

Prenons maintenant toute une série d'échantillons de S Zn (Cu) de même teneur de cuivre, par exemple 5.10^{-5}. S'ils ont été calcinés dans une atmosphère

TABLEAU I

Comparaison des valeurs réelles et calculées de la concentration du cuivre déterminant une valeur donnée de « R » dans des échantillons de S Zn (Cu) calcinés à 1.200° C dans des atmosphères constituées de gaz chlorhydrique et d'hydrogène sulfuré en proportions variables.

Compos. de l'atmosphère	Concentration du cuivre	R = 4	R = 3	R = 2	R = 1	R = 0,2
90 % S H_2 et 10 % Cl H	valeurs réelles		2.10^{-5}	$3,2.10^{-5}$	$4,5.10^{-5}$	8.10^{-5}
	valeurs calculées pour $k = 1$		—	$2,2.10^{-5}$	3.10^{-5}	$4,5.10^{-5}$
	valeurs calculées pour $k = 3$		—	$2,5.10^{-5}$	4.10^{-5}	$1,6.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 10$		—	$2,8.10^{-5}$	$5,1.10^{-5}$	$2,4.10^{-4}$
80 % S H_2 et 20 % Cl H	valeurs réelles	3.10^{-5}	$4,5.10^{-5}$	$6,4.10^{-5}$	$7,6.10^{-5}$	$1,4.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 1$	—	$3,2.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$	$4,8.10^{-5}$	$1,4.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 3$	—	$3,5.10^{-5}$	$4,3.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	$2,7.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 10$	—	$3,7.10^{-5}$	$5,1.10^{-5}$	$9,4.10^{-5}$	$4,2.10^{-4}$
70 % SH_2 et 30 % Cl H	valeurs réelles	5.10^{-5}	8.10^{-5}	10^{-4}	$1,3.10^{-4}$	$1,9.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 1$	—	$5,3.10^{-5}$	6.10^{-5}	8.10^{-5}	$2,4.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 3$	—	$5,7.10^{-5}$	$7,3.10^{-5}$	$1,1.10^{-4}$	$4,5.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 10$	—	$6,2.10^{-5}$	$8,5.10^{-5}$	$1,5.10^{-4}$	7.10^{-4}
60 % S H_2 et 40 % Cl H	valeurs réelles	$7,5.10^{-5}$	$1,3.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$1,8.10^{-4}$	$2,6.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 1$	—	8.10^{-5}	9.10^{-5}	$1,2.10^{-4}$	$3,6.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 3$	—	$8,6.10^{-5}$	$1,1.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	$6,5.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 10$	—	$9,3.10^{-5}$	$1,3.10^{-4}$	$2,4.10^{-4}$	10^{-3}
50 % S H_2 et 50 % Cl H	valeurs réelles	10^{-4}	$1,7.10^{-4}$	$1,9.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$	$3,1.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 1$	—	$1,1.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$4,8.10^{-4}$
	valeurs calculées pour $k = 3$	—	$1,1.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$	9.10^{-4}
	valeurs calculées pour $k = 10$	—	$1,2.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$	$3,1.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$

contenant de l'hydrogène sulfuré, celui-ci fait décroître la teneur en oxyde de zinc. L'hydrogène sulfuré agit, en effet, en remplaçant par réaction d'équilibre une partie de l'oxygène contenu dans le produit par du soufre :

$$(Zn^{++}, O^{--}) + S\ H_2 \leftrightharpoons (Zn^{++}, S^{--}) + O\ H_2$$

action à laquelle s'ajoute peut-être celle de l'hydrogène produit par dissociation de l'hydrogène sulfuré. Plus la pression partielle de l'hydrogène sulfuré dans l'atmosphère est grande et plus faible doit donc être la teneur « a » d'oxyde de zinc et par conséquent le nombre « x » d'atomes d'oxygène que celui-ci est susceptible de fournir au cuivre. Il en résulte que « R » doit, dans ces conditions, devenir assez rapidement décroissant. Il est difficile ici d'apporter des prévisions quantitatives, car il faudrait tenir compte des pressions partielles de l'hydrogène sulfuré et de ses produits de décomposition (*). Mais, qualitativement, les valeurs mesurées de « R » vont bien dans le sens prévu, comme le montre le tableau II, extrait du travail de F. A. KROEGER, J. E. HELLINGMAN et N. W. SMIT ([18]) :

TABLEAU II

Variations mesurées de «R» avec la teneur en S H_2 de l'atmosphère.

Teneur en S H_2 de l'atmosph..	70 %	79 %	83 %	88 %	95 %
Valeurs mesurées de « R » ...	4	3	2	1	0,2

Influence de la température de calcination.

Il semble logique de considérer que la vitesse de la réaction (I) soit influencée par la température à laquelle on calcine la substance. On ne trouve cependant pas dans la littérature de renseignements suffisamment nombreux pour préciser l'influence de

(*) Il faudrait même envisager les pressions partielles au sein du réseau cristallin, qu'il y a tout lieu de supposer très différentes de celles mesurables en phase gazeuse.

« T° » sur « R » et par conséquent sur « x ». F. A. KROEGER et ses collaborateurs [18] donnent bien deux séries de courbes correspondant à des calcinations à 1.200° et à 900° qui indiquent de notables différences dans les variations de « R » avec la concentration du cuivre. Cependant, dans ces différences, il est difficile de distinguer la part qu'il faut attribuer à la variation de dissociation de l'hydrogène sulfuré et celle qui revient à la variation de « x ».

Action d'un appoint d'oxyde de zinc.

Les résultats expérimentaux publiés récemment par F. A. KROEGER et J. DIKHOFF [1], relatifs à des produits calcinés à 1.100° dans l'azote, ne semblent pas non plus en contradiction avec la nouvelle représentation des centres verts et bleus de S Zn (Cu) que nous proposons ici.

Dans la figure 4 de leur mémoire, ils indiquent en effet la variation de « R » avec la concentration du cuivre, pour les cinq séries suivantes de produits :

a : S Zn + x Cu + 1 % Cl Na
b : S Zn + x Cu + 1 % O Zn
c : S Zn + x Cu + 1 % Cl Na + 1 % O Zn
d : S Zn + x Cu + 2 % Cl_2 Ca
e : S Zn + x Cu + 2 % Cl_2 Ca + 1 % O Zn

tous calcinés dans les mêmes conditions.

Dans toutes ces courbes, ils mettent en évidence la décroissance de « R » lorsque la concentration du cuivre augmente, en accord avec les conclusions de notre étude théorique ci-dessus (formule VIII).

Ces courbes mettent parfaitement en évidence l'influence de l'appoint d'oxyde de zinc introduit dans certains échantillons (séries *b*, *c* et *e*). C'est ainsi que pour les produits des séries (*a*) et (*c*) dont les luminescences sont de brillance comparable, le rapport « R » a la valeur 2,3 pour une concentration très faible de cuivre (3.10^{-6}) alors que les produits avec appoint de O Zn doivent être tout à fait verts jusqu'à une concentration de 5.10^{-5} de cuivre, puisque, en dessous de cette teneur, le rapport « R » n'est pas porté sur la figure et qu'il faut atteindre une concentration de 9.10^{-5} pour retrouver cette valeur de « R » égale à 2,3. De même, pour une teneur identique de cuivre, le produit avec appoint d'oxyde de zinc contient beaucoup plus de centres verts que l'autre. Pour 5.10^{-5} de cuivre par exemple, les valeurs de « R » sont respectivement de l'ordre de 4,5 pour le produit contenant O Zn et 0,5 pour celui qui n'en contient pas. Un décalage moindre, mais dans le même sens, s'observe avec les produits avec ou sans O Zn, préparés en prenant le chlorure de calcium comme fondant (séries *d* et *e*). Tous ces faits peuvent être considérés comme une confirmation de notre théorie, qui prévoit une très importante augmentation du nombre « x » d'atomes d'oxygène liés au cuivre, lorsque la teneur « a » d'oxyde de zinc augmente.

Il en va également ainsi pour les résultats obtenus avec les produits de la série (*b*). En effet, ces produits préparés sans fondant halogéné, ne manifestent qu'une faible luminescence. Ils ne contiennent par conséquent qu'un nombre de centres luminogènes considérablement plus petit que celui des produits de la série (*a*) de luminescence intense. Cependant, la présence d'oxyde de zinc en surplus fait que, dans la répartition numérique, ce sont surtout les centres bleus qui sont défavorisés.

Une autre remarque suggérée par l'examen de la figure 4 du mémoire de F. A. KROEGER et J. DIKHOFF [1] est que les différentes courbes :

$$R = f(b) \quad (*)$$

sont d'autant plus rapidement décroissantes que les concentrations de cuivre sont grandes. Les raisons que nous avons avancées plus haut pour un autre phénomène comparable, à savoir variation de « α » et de « x », avec « b », concentration du cuivre, peuvent en fournir l'explication.

Enfin, les produits de la série (*b*), malgré un appoint de 1 % de O Zn, contiennent un nombre relativement grand de centres bleus pour des concentrations moyennes de cuivre (R = 1 pour $b = 5.10^{-5}$). Il faut remarquer que l'oxyde de zinc seul est un mauvais fondant (luminescence faible des produits), ce qui pratiquement signifie qu'en sa seule présence, la diffusion du cuivre dans le réseau cristallin a lieu mais est très difficile. Il pourrait en être de même de la diffusion de l'oxygène.

(*) Selon notre notation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. A. KROEGER et J. A. M. DIKHOFF. — *Journal of the electrochemical Society* (1952) vol. 99, p. 144-154.

(2) E. GRILLOT et Mme M. BANCIE-GRILLOT. — *Comptes Rendus* (1950), tome 231, p. 966-968.

(3) A. GUNTZ. — *Comptes Rendus* (1948), tome 226, p. 80.

(4) E. T. ALLEN et J. L. CRENSHAW. — *Am. J. of Science* (1912), **34**, p. 341.

(5) E. GRILLOT. — *Comptes Rendus* (1950), tome 230, p. 543-545.

(6) E. GRILLOT. — *Bulletin de la Société Chimique de France* (1950), tome 18, p. 1029 et (1951), tome 19, p. 39 à 45.

(7) E. GRILLOT et Mme M. BANCIE-GRILLOT. — *Comptes Rendus* (1951), tome 233, p. 1262-1264.

(8) N. RIEHL et H. ORTMAN. — *Doklady Académie Sciences U.R.S.S.* (1949), tome 66, p. 613-616.

(9) S. ROTSCHILD. — *Transactions of the Faraday Society* (1946), tome 42, p. 635 à 642.

(10) R. H. BUBE. — *Physical Review* (1950), tome 80, p. 655-656 et *Journal of chemical physics* (1951), tome 19, p. 985.

(11) F. A. KROEGER et J. A. HELLINGMAN. — *Journal of electrochemical Society* (1948), tome 93, p. 156 à 171 et (1949), tome 95, p. 68-69.

(12) E. GRILLOT. — *Journal de Chimie physique* (1951), tome 48, p. 112.

(13) A. GUNTZ. — *Association pour l'avancement des Sciences*, Alger 1930.

(14) F. A. KROEGER et J. DIKHOFF. — *Physica* (Pays-Bas) (1950), tome 16, p. 297 à 315.

(15) A. A. TCHEREPNIEV et T. C. DOBROLOUBSKAIA. — *Doklady Académie Sciences U.R.S.S.* (1949), tome 66, p. 621-623.

(16) E. GRILLOT. — *Comptes Rendus* (1950), tome 230, p. 1159-1161 et p. 1280-1282 et *Journal de Chimie Physique* (1951), tome 48, p. 115 à 122.

(17) F. A. KROEGER. — *Journal of Chemical physics* (U. S. A.) (1952), tome 20, p. 345-346.

(18) F. A. KROEGER, J. A. HELLINGMAN et N. W. SMIT. — *Physica* (Pays-Bas) (1949), tome 15, p. 990 à 1018

(19) F. A. KROEGER et N. W. SMIT. — *Physica* (1950), tome 16, p. 317-328.

(20) A. GUNTZ. — *Annales de Chimie* (1926), 10e série, **5**, p. 195.

(21) B. M. GOUGUEL. — *J. obchtch. Chim. U.R.S.S.* (1950), tome 20, p. 1376-1379.

(22) N. RIEHL et H. ORTMAN. — *Doklady Ac. Sciences U.R.S.S.* (1949), tome 66, p. 841-845.

LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION DES HALOGÈNES ACTIVES PAR CAPTURE NEUTRONIQUE.

Leur état énergétique et électronique dans la subtitution aromatique.

par Mlle N. IVANOFF et Mme G. GAVORET
(Laboratoire de Chimie Physique, Paris)

Manuscrit reçu le 12-7-53

SOMMAIRE

L'étude du comportement vis-à-vis du noyau aromatique des halogènes radioactifs libérés après capture neutronique amène à conclure à leur nature hétérogène. Ils seraient composés d'atomes neutres et d'ions positifs.

Nous nous proposons de regrouper ici et de discuter l'interprétation générale de certains travaux expérimentaux que nous avons publiés antérieurement ([1], [2], [3], [4]).

Ces travaux font partie d'une étude d'ensemble exécutée dans ce laboratoire sur la chimie des rayonnements ionisants. Le but que nous nous étions fixé, était de chercher si on pouvait provoquer directement ou indirectement des réactions chimiques de mécanismes spécifiques à ces rayonnements. Nous nous sommes attachés à l'étude des réactions des halogènes : ^{82}Br, ^{80}Br, ^{128}I et ^{38}Cl, libérés par effet SZILARD et CHALMERS et en particulier à leur comportement vis-à-vis du noyau aromatique. C'est ainsi que nous avons étudié la substitution du ^{82}Br dans les dérivés du benzène : toluène, nitrobenzène, benzoates de méthyle et d'éthyle, et anisol. Nous avons déterminé le rapport des vitesses de formation des isomères ortho-, méta-, para-monobromés, ainsi que leur vitesse de formation globale relativement à celle du benzène.

Etant donné qu'aucun de nos résultats ne correspondait aux lois du hasard (qui donneraient une répartition statistique des isomères et des vitesses identiques de bromuration), nous avons pu conclure dès l'abord que « l'halogène SZILARD » réagissait après dissipation de la grande énergie cinétique provenant indirectement de la réaction nucléaire. Il nous restait encore à déterminer si cet halogène réagissait vis-à-vis des différents composés aromatiques, à l'état d'atome neutre ou d'ion.

Avec les récents travaux de HEY ([5]), on peut considérer que les règles de substitution sur les dérivés aromatiques sont bien établies pour les trois espèces de substituants possibles (réactifs radicalaires, électrophiles et nucléophiles). Nous en donnons un résumé dans les tableaux I et II où nous réunissons les prévisions théoriques et nos résultats expérimentaux ainsi que ceux d'autres auteurs qui portaient sur des substituants différents tels que : phényle, tolyle, système Br_2-$AlBr_3$, NO_2^+, etc...).

Nous n'avons pas trouvé utile pour cette discussion de chiffrer les prévisions théoriques, car bien que les diverses méthodes quantiques utilisées pour l'étude des molécules conjuguées rendent effectivement compte des règles d'orientation relatives aux dérivés substitués du benzène, les résultats *numériques* qu'elles fournissent dépendent largement des approximations de calcul introduites dans la théorie pour traduire l'effet du substituant.

Pour le réactif radicalaire $R^{\cdot}$, nous ne citons à titre de référence que les chiffres trouvés par HEY ([5]) ; quoiqu'il existe d'autres données sur ce sujet [WEISS et son école ([6])], nous considérons que les conditions dans lesquelles se place HEY pour obtenir des radicaux neutres sont les plus sûres. D'ailleurs, malgré quelques divergences entre ces auteurs, l'accord est satisfaisant entre les prévisions théoriques, et leurs expériences réalisées cependant avec des réactifs de nature chimique différente pour chaque type de substituant. De l'ensemble de ces résultats se dégage les règles suivantes de substitution :

1) *Vitesse relative de substitution.* — Avec le réactif radicalaire $R^{\cdot}$, la vitesse de substitution de *tous* les dérivés du benzène est plus grande que celle du benzène. Avec le réactif électrophile R^+, elle est plus petite pour le nitrobenzène et les benzoates et elle est plus grande pour le toluène. Avec le réactif nucléophile R^-, le nitrobenzène se substituerait plus vite que le benzène, le toluène à vitesse sensiblement égale.

2) *Répartition des isomères.* — Avec $R^{\cdot}$, il se forme toujours moins d'isomère méta que des iso-

TABLEAU I

Réactif d'attaque	Vitesses relatives de substitution : $K_{C_6H_5X}/K_{C_6H_6}$				
	Phénol	Anisol	Toluène	Nitrobenzène	Benzoates d'éthyle ou de méthyle
R^+ Théo. ( )	> 1	—	> 1	< 1	—
R^+ Exp. Br^+ ( )	1, 1 × 10^{11}	1,2 × 10^9	3,4 × 10^2	1,8 × 10^{-6}	5 × 10^{-4}
R^+ Exp. NO_2 ( )		—	2,2 × 10	1,0 × 10^{-4}	2 × 10^{-2}
R^- Théo. (7)	< 1	—	⩾ 1	> 1	—
R^- Exp.	—	—	—	—	—
$R^\cdot$ Théo. (7)	> 1	—	> 1	> 1	—
$R^\cdot$ Exp. (C_6H_5) (5)	—	—	∼ 1	4	—
^{82}Br Exp. ( )	—	9 ± 3 (*)	∼ 1 (**)	0,22 (**)	0,25

(*) L'étude de l'anisol a fait l'objet d'un travail inédit au cours duquel nous avons pu déterminer le rapport : $K_{C_6H_5OCH_3}/K_{C_6H_6} = 9 \pm 3$. Le mode opératoire était le même que celui précédemment indiqué (3). Nous avons entraîné les traces formées des trois isomères de bromoanisol par un seul isomère à la fois, soit le para-bromoanisol, soit l'ortho-bromoanisol. Après séparation de ces corps par distillation fractionnée du reste du mélange, les bromoanisols ont été nitrés et cristallisés sous forme de picrates dans l'éthanol. Nous avons utilisé les isomères séparément car dans le cas de mélange, la cristallisation est beaucoup plus difficile à réaliser. L'écart entre les résultats ainsi trouvés n'étant pas grand, nous avons pris la moyenne de ces chiffres, mais nous considérons que la variation pourrait atteindre ± 30 % selon que l'isomère méta est présent en plus grande ou plus faible quantité que les deux autres ou au cas improbable où il aurait entièrement échappé à l'entraînement dans nos conditions expérimentales.

(**) Nous utilisons les valeurs correspondant aux résultats de (4) que nous considérons comme plus exacts que nos résultats antérieurs (3).

mères ortho et para. Avec R^+ pour le nitrobenzène et les benzoates, il se forme plus de méta et pour le toluène moins de méta. Avec R^-, c'est l'inverse.

Nous allons donc chercher à interpréter nos résultats d'après ces mêmes règles, malgré que nos conditions opératoires diffèrent sensiblement de celles des autres auteurs, en particulier par la dilution extrême du réactif radiochimique que nous employons.

D'après les vitesses de substitution, le ^{82}Br se comporte qualitativement comme un réactif électrophile ; cependant, les chiffres que nous trouvons sont très éloignés quantitativement de ceux trouvés par les autres auteurs pour la substitution par NO_2^+ ou Br^+ (voir tableau I). Par contre, si l'on compare les vitesses relatives de formation des isomères, on est conduit à considérer le ^{82}Br comme un réactif radicalaire, car un réactif électrophile devrait produire dans les cas du nitrobenzène et des benzoates plus d'isomères méta que d'isomères ortho et para, ce qui n'est pas le cas.

TABLEAU II

Réactif d'attaque	Vitesses relatives de substitution : *o/m/p*		
	Toluène	Nitrobenzène	Benzoates d'éthyle ou de méthyle
R^+ Théo. (7)	*o* > *m* < *p*	*o* < *m* > *p*	—
R^+ Exp. Br^+ (10)	0,32/-/1	—	—
R^+ Exp. NO_2^+ (9)	—	6/65/1	3/8/1
R^- Théo. (7)	*o* < *m* > *p*	*o* > *m* < *p*	—
R^- Exp.	—	—	—
$R^\cdot$ Théo. (7)	*o* > *m* < *p*	*o* > *m* < *p*	—
$R^\cdot$ Exp. (C_5H_6) (5)	0,55/0,07/1	0,9/0,15/1	—
^{82}Br (Exp.) (2)	1/0,25/1	1/0,3/1	10/1/1

Il existe donc une contradiction entre les deux séries d'expériences. Nous allons montrer que cette contradiction n'est qu'apparente et qu'en outre ces résultats peuvent être conciliables, l'explication que nous proposons permettant aussi de comprendre les écarts quantitatifs signalés plus haut.

Supposons que le brome produit par effet SZILARD-CHALMERS soit constitué par un mélange d'atomes neutres et d'ions positifs. La contribution des ions Br^+ à la bromuration du nitrobenzène et des benzoates sera très faible, le bromonitrobenzène et les bromobenzoates n'étant pratiquement formés que par réaction du brome atomique. La distribution des isomères *o*, *m*, *p* sera donc celle correspondant à un réactif radicalaire, comme nous l'avons observé. Par contre, on peut supposer que le benzène réagira avec des vitesses comparables aussi bien avec les ions $^{82}Br^+$ qu'avec les atomes ^{82}Br. Si nous appelons $K_S^{\cdot}$ et K_S^+ respectivement les constantes des vitesses de réaction radicalaire et ionique du dérivé du benzène, $K_H^{\cdot}$ et K_H^+ celles du benzène et X la fraction du brome présente sous forme d'ions positifs, R le rapport expérimental du dérivé bromé du benzène substitué au bromobenzène, on aura :

$$R = X.\frac{K_S^+}{K_S^+ + K_H^+} + (1 - X)\frac{K_S^{\cdot}}{K_S^{\cdot} + K_H^{\cdot}} \Big/ X.\frac{K_H^+}{K_S^+ + K_H^+} + (1 - X)\frac{K_H^{\cdot}}{K_S^{\cdot} + K_H^{\cdot}} \qquad (1)$$

En négligeant la réaction du nitrobenzène avec Br^+, cette équation prend la forme :

$$R = (1 - X)\frac{K_{NO_2}^{\cdot}}{K_H^{\cdot} + K_{NO_2}^{\cdot}} \Big/ X + (1 - X)\frac{K_H^{\cdot}}{K_H^{\cdot} + K_{NO_2}^{\cdot}} \qquad (2)$$

En introduisant la valeur expérimentale de R et en posant $K_{NO_2}^{\cdot}/K_H^{\cdot} = 1$, nous pouvons trouver la valeur minimum de X (voir tableau I, valeurs théoriques) : $R = (1 - X)0,5/X + (1 - X)0,5 = 0,22$ d'où $X = 0,63$.

Dans le cas de l'anisol, on peut admettre au contraire que tous les ions Br^+ réagissent avec l'anisol seulement, tandis que le brome atomique se partage entre l'anisol et le benzène dans le rapport des vitesses $K_{OCH_3}^{\cdot}/K_H^{\cdot}$. Dans ces conditions, l'équation (1) devient :

$$R = X + (1 - X)\frac{K_{OCH_3}^{\cdot}}{K_{OCH_3}^{\cdot} + K_H^{\cdot}} \Big/ (1 - X)\frac{K_H^{\cdot}}{K_{OCH_3}^{\cdot} + K_H^{\cdot}} \qquad (3)$$

En prenant $X = 0,63$ et en posant $K_{OCH_3}^{\cdot}/K_H^{\cdot} = 2$, on trouve $R = 7,3$. On sait, d'après le tableau I, que R observé $= 9 \pm 3$.

Les valeurs $K_{NO_2}^{\cdot}/K_H^{\cdot} = 1$ et $K_{OCH_3}^{\cdot}/K_H^{\cdot} = 2$ ayant été choisies arbitrairement, nous ne pouvons prétendre par ce calcul qu'à démontrer la compatibilité de nos résultats expérimentaux avec l'hypothèse de la nature hétérogène du brome SZILARD.

D'ailleurs, WEXLER et DAVIES (11) ont montré par l'étude en phase gazeuse des atomes de recul après capture de neutrons que les isotopes ^{80}Br (4,4 h.), ^{80}Br (18 min.), ^{82}Br (36 h.) et ^{128}I (25 min.) sont en partie chargés positivement. Si l'on supposait depuis longtemps que ^{80}Br (18 min.) était expulsé de la molécule sous forme d'ion positif, il n'en était pas de même pour ^{82}Br qui nous intéresse ici. Or, d'après WEXLER et DAVIES, l'ionisation qui se fait par conversion interne probablement est au moins aussi importante pour ce dernier que pour ^{80}Br. De plus la contribution du processus hétérolytique paraît être plus importante encore dans le cas de ^{128}I que dans le cas de ^{82}Br.

Or, certaines expériences de compétition que nous avons pu réaliser avec ^{128}I nous conduisent à admettre $K_{C_6H_5NO_2}/K_{C_6H_6} = 0,21$. Dans les mêmes conditions, nous avons trouvé avec ^{38}Cl, $K_{C_6H_5NO_2}/K_{C_6H_6} = 0,30$. En supposant que la substitution aromatique peut effectivement rendre compte du caractère des réactifs employés, il ne nous est cependant pas possible d'évaluer la différence à ce point de vue entre les halogènes cités, étant donné les limites de la sensibilité de notre méthode expérimentale.

NOTE. — Dans notre premier travail (1), nous avions abordé l'étude de ^{80}Br (18 min.) sur le toluène. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas réussi à étendre nos résultats à d'autres dérivés ni à réaliser la compétition avec le benzène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. GAVORET et N. IVANOFF. — *Bull. Soc. Chim.* (1952), 166.

(2) N. IVANOFF. — *Bull. Soc. Chim.* (1953), 266.

(3) G. GAVORET. — *J. Chim. Phys.* (1953), 183.

(4) G. GAVORET. — *J. Chim. Phys.*, (1953), 434.

(5) D. H. HEY, A. NECHVATAL et T. S. ROBINSON. — *J. Chem. Soc.* (1951), 2892 ; D. H. HEY. — *J. Chem. Soc.* (1952), 1974 ; D. R. AUGOOD, D. H. HEY et G. H. WILLIAMS. — *J. Chem. Soc.* (1952), 2094.

(6) G. STEIN et J. WEISS. — *J. Chem. Soc.* (1949), 2074 ; H. LOEBL, G. STEIN et J. WEISS. — *J. Chem. Soc.* (1950), 2704 ; G. STEIN et J. WEISS. — *J. Chem. Soc.* (1951), 3265 ; G. R. A. JOHNSON, G. STEIN et J. WEISS. — *J. Chem. Soc.* (1951), 3275.

(7) G. W. WHELAND. — *J. Am. Chem. Soc.* (1942), **64**, 900.

(8) P. W. ROBERTSON, P. B. D. DE LA MARE et B. E. SWEDLUNG. — *J. Chem. Soc.* (1953), 782.

(9) BIRD et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.* (1938), 918.

(10) A. F. HOLLEMAN. — *Direkte einfuhrung von Substituenten in der Benzolkernen* (1910), 125.

(11) S. WEXLER et T. H. DAVIES. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1688.

DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LE PERMANGANATE EN MILIEU BASIQUE

par Mme F. FOUINAT-WALCH

Laboratoire de Chimie Physique, Paris

Manuscrit reçu le 29-7-53

RÉSUMÉ

La décomposition de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium en milieu basique a été étudiée en fonction des facteurs suivants : concentration de H_2O_2, de $KMnO_4$ et de HONa, température, vitesse d'agitation et rapport surf./vol. Les résultats sont trop complexes pour que l'on puisse en déduire un mécanisme cinétique simple de décomposition. Cependant, nous avons été conduit à admettre l'existence de deux réactions distinctes en chaînes A et B ; l'une en phase homogène initiée par les produits de la réduction de $KMnO_4$, l'autre en phase hétérogène correspondant à la décomposition en présence du colloïde MnO_2.

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que si, en milieu acide, la réaction entre le permanganate et l'eau oxygénée est strictement stœchiométrique, en milieu basique cette réaction est suivie d'une décomposition catalytique :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Comme nous l'avons déjà indiqué (1), la cinétique de cette réaction est incertaine et les conclusions des différents auteurs sont assez contradictoires. C'est la raison pour laquelle nous avons repris cette étude en solutions diluées. Un certain nombre de résultats fragmentaires ont déjà été publiés (2), nous allons donner ici une vue complète de notre travail et discuter les conclusions auxquelles nous avons été amenés. Celles-ci ne nous ont pas permis d'établir un mécanisme cinétique ; elles mettent cependant en relief les quelques faits essentiels suivants :

La décomposition catalytique de l'eau oxygénée est différente suivant le domaine de concentration de H_2O_2 considéré et selon que le catalyseur est ajouté à l'état de MnO_2 ou à l'état de $KMnO_4$. Corrélativement, nous avons pu établir l'existence de deux réactions *distinctes A et B* correspondant pour la première à la décomposition par le $KMnO_4$ et pour la seconde par le MnO_2. Au contraire, Lottermoser et Lehmann (3), n'avaient pas observé de différence entre la décomposition catalytique produite par l'addition de $KMnO_4$ ou par celle de MnO_2. Il en est de même de D. B. Broughton et R. L. Wentworth (4) qui indiquent que la catalyse ne commence qu'au moment de l'apparition du précipité jaune brun de MnO_2. Cette contradiction n'est qu'apparente car nos expériences nous ont montré que la réaction A n'est observable que pour certaines valeurs du rapport $\frac{[H_2O_2]_0}{[KMnO_4]_0}$ (*). Or, Broughton et Wentworth ont opéré à des concentrations en H_2O_2 beaucoup plus élevées que les nôtres et leur rapport $\frac{[H_2O_2]_0}{[KMnO_4]_0}$ était nettement supérieur à la limite pour laquelle la réaction A est encore perceptible.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La décomposition a été suivie en mesurant le volume d'oxygène dégagé. L'appareil et les produits employés sont identiques à ceux décrits précédemment (1) ; nous n'y reviendrons donc pas, mais nous ajouterons seulement que pour nos dernières expériences, l'eau oxygénée était préparée (comme nous n'avions pu obtenir la même eau oxygénée sans stabilisant), à partir d'une solution à 25 % obtenue par distillation de H_2O_2 à 90 %.

Nous allons donner quelques précisions sur la technique opératoire. Pour l'origine des temps, nous avons choisi arbitrairement, le début de l'addition du permanganate. En effet, ce corps disparaît immédiatement, comme l'ont montré les expériences spectrographiques de Henri et Laporte (9). Celles-ci nous ont permis de conclure que, dans nos conditions expérimentales, le permanganate est en moins d'une seconde réduit à l'état de MnO_2, de sorte qu'il n'existe pas au moment où les mesures commencent, de manganèse présent à l'état d'ion MnO_4^-. Nous dési-

(*) L'indice ° indiquant les concentrations initiales.

gnerons par MnO_2 le colloïde formé par décomposition de cet ion, mais il est évident qu'il s'agit en fait d'un oxyde de manganèse de composition assez mal définie. Ce colloïde est caractérisé par une coloration jaune brun, plus ou moins foncée suivant sa concentration. La majorité des expériences que nous allons décrire ont donc lieu en phase hétérogène.

L'homogénéisation de la solution est assurée par un agitateur faisant 45 tours/minute. Après diverses expériences, cette vitesse a été adoptée comme la plus facile à maintenir constante au moment où cette étude a été commencée et où les moyens d'agitation dont nous disposions étaient assez rudimentaires. Une série d'expériences a été faite avec des vitesses de rotation variant de 45 tours/m. à 120 tours/m. (cette dernière déjà difficile à réaliser) avec les concentrations de réactifs : $[NaOH] = 1{,}87.10^{-2}$ mol./l. $[H_2O_2] = 5{,}9.\ 10^{-2}$ mol./l. Les courbes obtenues montrent que dans ce domaine de concentration des réactifs, les effets de variation de la vitesse d'agitation sont inférieurs aux incertitudes expérimentales provenant d'une assez mauvaise reproductibilité des résultats. Nous verrons plus loins que ceci n'est plus vrai dans un autre domaine de concentration.

PRÉCISIONS DES RÉSULTATS

Il faut considérer deux causes d'erreur tout à fait différentes :

A) l'imprécision des méthodes de mesure ;
B) les incertitudes propres à la nature de la réaction.

A*)* Voici les différentes causes d'erreur provenant de la technique expérimentale :

1) Erreur sur le temps O, due à son choix arbitraire, à la durée et au temps variable d'addition des réactifs. Il y a, en outre, pour le dégagement de O_2 une possibilité de retard sur sa formation en particulier dans le cas de réactions très rapides. S'il est possible de remédier à la première cause d'erreur en modifiant la technique expérimentale, nous craignons que la seconde ne constitue une limite absolue, si les mesures sont fondées sur le dégagement de O_2.

2) Erreur sur la concentration de H_2O_2 due au dosage. Elle est inférieure à 0,1 %.

3) Erreur dans la lecture des volumes de NaOH et $KMnO_4$; elle est d'environ 2,5 %, ce qui correspond pour le dégagement d'oxygène à une erreur variable suivant l'influence des concentrations de $KMnO_4$ et de NaOH dans l'expérience considérée.

4) Erreur sur la lecture du volume gazeux dégagé, celle-ci est faite à 0,5 cc près.

En résumé, l'erreur due aux manipulations et aux lectures est au plus de quelques pour cent, mais la précision du résultat dépend de la grandeur mesurée : constante de vitesse, ordre de la réaction, temps de demi-décomposition, vitesse initiale.

B*)* Pour étudier la reproductibilité des résultats, nous avons fait des séries d'expériences dans des conditions expérimentales bien déterminées. Il ressort des courbes obtenues l'impossibilité d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles, la difficulté étant d'autant plus grande que la concentration de la soude est plus élevée. Les courbes peuvent se recouper et le temps de demi-décomposition varier entre 20′ et 32′ pour $[H_2O_2] = 5{,}9.10^{-2}$ mol./l., $[KMnO_4] = 1{,}15.10^{-4}$ mol./l. et $[NaOH] = 1{,}86.10^{-2}$ mol./l. Ces divergences étaient déjà apparues à LOTTERMOSER et LEHMANN ([3]) puisqu'ils préconisaient de faire des expériences simultanées pour tenir compte des « influences journalières ».

Nous avons étudié l'influence sur la décomposition de H_2O_2 des facteurs suivants :

a) Concentration de H_2O_2 ;
b) concentration de $KMnO_4$;
c) concentration de NaOH ou de H_2SO_4 ;
d) température ;
e) rapport surface/volume des récipients de verre ;
f) agitation.

L'étude complète des paramètres *a, b, c, e, f* a été faite à 25°, 2 C ± 0,05.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, nous allons indiquer dans quel domaine de concentration nous avons travaillé.

La concentration de soude étant maintenue constante et égale soit à $0{,}79.10^{-2}$ mol./l. soit à $1{,}14.10^{-4}$ mol./l., nous avons fait varier les concentrations initiales de H_2O_2 entre $1{,}77.10^{-2}$ mol./l. et 59.10^{-2} mol./l. et celles de $KMnO_4$ entre 0,216 et $2{,}3.10^{-4}$ mol./l. (Remarquons que dans la deuxième série, le nombre d'expériences a été beaucoup plus faible que dans la première.) Enfin, nous avons maintenu constante les concentrations de $KMnO_4$ et de H_2O_2 et nous avons fait varier celle de NaOH entre 0 et $1{,}87.10^{-2}$ mol./l. ; dans quelques expériences, l'addition de NaOH était remplacée par celle d'une faible quantité d'H_2SO_4.

Par crainte de perturber les conditions expérimentales, nous n'avons pas utilisé de solutions tampons, nous connaissons en effet, par les nombreuses études faites sur H_2O_2, la grande sensibilité de la réaction à l'action des électrolytes.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous allons d'abord exposer nos résultats expérimentaux sous forme de *courbes donnant le pour-*

centage de H_2O_2 décomposée en fonction du temps (nous indiquerons le pourcentage de H_2O_2 décomposée par *pt*).

Ensuite, nous donnerons les résultats que l'on peut en déduire pour la variation de la vitesse en fonction du temps et de la concentration instantanée de H_2O_2.

1) $[OH^-] = 0,79.10^{-2}$ mol./l.

La figure 1 illustre l'influence de la concentration du $KMnO_4$ quand celle de H_2O_2 reste constante. Au fur et à mesure que $[KMnO_4]$ augmente, la réaction s'accélère fortement.

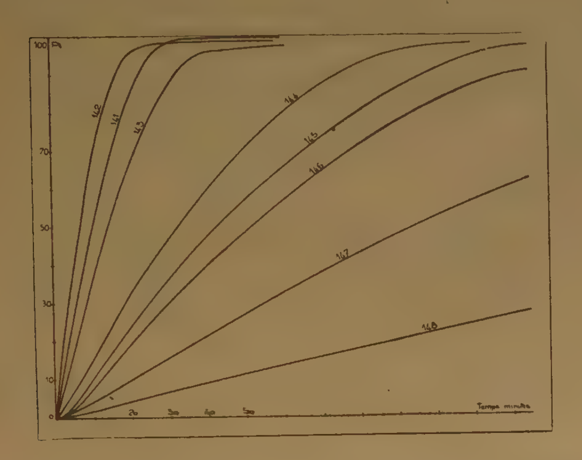


Fig. 1. — $[H_2O_2] = 53,7.10^{-2}$ mol./l.

N°	$[KMnO_4].10^4$ mol./l.
142	2,75
141	2,3
143	1,725
144	1,15
145	0,805
146	0,55
147	0,345
148	0,21

Les figures 2 et 3 montrent l'influence de la concentration de l'eau oxygénée pour deux valeurs extrêmes de la concentration du permanganate. Pour les concentrations intermédiaires de permanganate, les résultats sont indiqués dans les tableaux IV et V.

Ces figures mettent nettement en évidence l'existence en fonction de la concentration de H_2O_2 de deux types de courbes.

a) Dans le domaine des *concentrations élevées en H_2O_2*, après un début de décomposition d'allure variable, apparaît une période où la vitesse *reste constante* pour décroître ensuite assez lentement. Nous appellerons ω *cette vitesse au palier.*

b) Dans le domaine des *faibles concentrations en H_2O_2*, les courbes sont caractérisées par une vitesse relativement élevée au début de la décomposition et qui décroît ensuite assez rapidement. Le temps de demi-décomposition θ diminue quand $[H_2O_2]$ augmente.

$KMnO_4$ $1,15.10^{-4}$ mol./l.				
	$[H_2O_2].10^2$ mol./l.	2,38	2,27	1,8
	θ	4′05″	5′25″	8′35″

Il existe une période d'induction très marquée pour les *faibles concentrations en $KMnO_4$* (fig. 3).

2) $[OH^-] = 1,14.10^{-4}$ mol./l.

Si nous comparons les résultats à ceux de la série précédente, nous observons d'abord des caractères identiques : existence de deux domaines de concentration en eau oxygénée, ainsi que pour les faibles concentrations de $KMnO_4$ une période d'induction, mais qui est ici beaucoup plus importante.

Nous voyons de plus apparaître une *influence sélective du pH.* Considérons, en effet, les faibles concentrations en $KMnO_4$ ($0,55.10^{-4}$ mol/l.) et les deux domaines de concentrations en H_2O_2.

Dans le domaine des concentrations élevées en H_2O_2 et faibles en $KMnO_4$, il y a un ralentissement considérable de la décomposition (fig. 4), laquelle est pratiquement nulle pour $[H_2O_2] = 54,7.10^{-2}$ mol./l. Pour $[H_2O_2] = 40.10^{-2}$ mol./l., le dégagement d'oxygène est limité ; de plus, dans les deux cas cités, la solution est incolore. En même temps que le colloïde disparaît, il semble donc que la réaction catalytique s'affaiblit et même s'arrête. Il y a, au contraire dans le cas des faibles concentrations en H_2O_2, une accélération très vive de la réaction. Le temps de demi-décomposition passe de 51′ à 5′ (expériences 211 et 124). Toujours en comparant à la série $(OH^-) = 0,79.10^{-2}$ mol./l., mais si on considère les concentrations élevées en $KMnO_4$, nous voyons apparaître le phénomène inverse : on constate une accélération très vive de la décomposition pour $[H_2O_2]$ élevée et assez faible pour $[H_2O_2]$ faible.

3) $[H_2O_2] = 5,9.10^{-2}$ mol./l. et $[KMnO_4] = 1,15.10^{-4}$ mol./l.

Nous avons ajouté des quantités de soude allant de 0 à $1,87.10^{-2}$ mol./l., puis de faibles quantités d'H_2SO_4 ([1], [2]), ce qui nous a permis de déterminer une concentration optimum d'ions OH^- qui donne un maximum de vitesse de décomposition. Au fur et à mesure que l'on ajoute des quantités croissantes

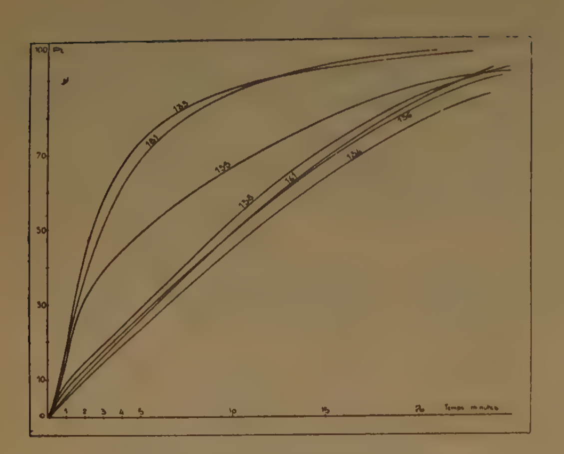


Fig. 2. — $[KMnO_4] = 2,3.10^{-4}$ mol./l.

N°	$H_2O_2.10^2$ mol./l
181	2,65
133	5,1
135	11,8
134	20,5
138	28,3
136	39,2
141	53,6

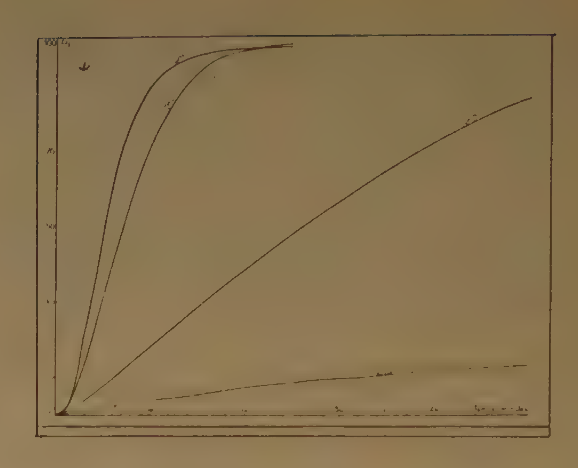


Fig. 4. — $[KMnO_4] = 0,55.10^{-4}$ mol. l.

N°	$H_2O_2.10^2$ mol./l.
211	3,02
210	5,9
212	27,2
215	39,5



Fig. 3. — $[KMnO_4] = 0,55.10^{-4}$ mol./l.

N°	$H_2O_2.10^2$ mol./l.
124	2,7
182	5,1
171	20,5
171	41
146	53,6
149	54,2

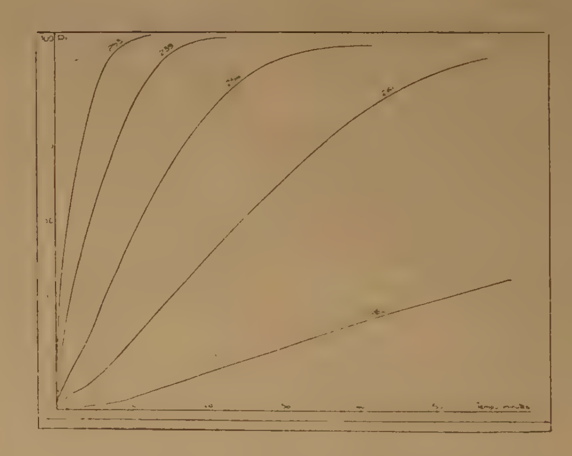


Fig.5.

N°	t°	$H_2O_2.10^2$ mol./l.	$KMnO_4.10^4$ mol./l
261	9°	27,2	2,3
254	25°	27,2	2,3
239	40°	27,2	2,3
253	50°	27,2	2,3
262	9°	53,6	1,15

de soude ou d'acide sulfurique, la réaction se ralentit. Les courbes en milieu basique vont en s'aplatissant et présentent une cassure entre 20 et 30 %. C'est pour un accroissement de la quantité d'acide extrêmement faible que la réaction devient incomplète, il suffit, en effet, de passer de 1,24 à $1,35.10^{-4}$ mol./l. Pour $H_2SO_4 \geq 1,24.10^{-4}$ mol./l., la solution est incolore ([1], [2]).

4) Influence de la température.

Nous avons étudié la décomposition de H_2O_2 à quatre températures différentes : 9°, 25°, 40°, 50° C. Dans ces expériences, H_2O_2 était distillée. Bien que les résultats soient analogues pour H_2O_2 distillée et non distillée, on ne peut comparer avec certitude que des expériences faites sur la même eau oxygénée.

La figure 5 illustre l'effet de la température aux concentrations élevées en H_2O_2. Nous voyons apparaître dans les expériences à 9° un point d'inflexion au cours de la décomposition, celui-ci étant encore perceptible à 25° (exp. 254). L'abaissement de la température semble faire apparaître deux réactions distinctes qui se superposent complètement aux températures plus élevées où l'ensemble de la réaction devient très rapide et par suite difficilement analysable.

5) Influence de la vitesse d'agitation et du rapport surface volume.

Pour étudier *l'effet de la surface*, nous avons introduit d'abord des tubes de verre creux, puis afin d'éviter la rétention de l'oxygène des tubes de verre plein. Mais là encore, nous nous sommes heurtés à des difficultés expérimentales, l'appareil que nous avons utilisé ne nous permettant pas d'obtenir une agitation vigoureuse et constante, car les morceaux de verre bloquaient les palettes de l'agitateur. Ces difficultés nous ont conduits à faire un certain nombre d'expériences sans surface additionnelle, mais en faisant varier *la vitesse de rotation de l'agitateur*.

Les résultats obtenus ont révélé que les conclusions adoptées page 526 ne s'appliquaient que dans les conditions expérimentales considérées et qu'il était nécessaire de distinguer deux domaines de concentrations en H_2O_2 :

a) concentrations élevées en H_2O_2 ;

b) faibles concentrations en H_2O_2.

a) *Concentrations élevées en H_2O_2.*

Dans ce domaine, nous n'avons fait que peu d'expériences ; aussi, nous étudierons simultanément celles où nous avons fait varier la vitesse d'agitation et celles où nous avons fait varier la surface du récipient en introduisant des tubes de pyrex en quantité variable (*).

Nous constatons que seul le début de la décomposition semble varier, et que la valeur ω de la vitesse lorsque celle-ci reste constante, est sensiblement identique dans toutes les expériences (tableau I). Nous verrons un peu plus loin les caractéristiques de ce palier ω en fonction des autres variables.

Remarquons en particulier que l'expérience 287 pour laquelle l'agitation a cessé au bout de 1'30", le *pt* décomposé étant de 19 %, donne des résultats identiques à ceux des expériences avec agitation permanente.

b) *Faibles concentrations en H_2O_2.*

Les tableaux II et III rassemblent les principales caractéristiques des expériences faites soit en présence de différentes quantités de surface additionnelle, soit avec des vitesses d'agitation variables.

(*) Nous désignerons par S la somme de la surface du ballon et de celles des tubes de pyrex introduits dans le ballon ; dans ces expériences, les tubes étaient des tubes pleins de 1 cm de longueur et de 0,4 cm de diamètre, excepté dans l'expérience 271 où ils étaient creux.

TABLEAU I

$[H_2O_2] = 27,2.10^{-2}$ mol./l.

N°	254	285	286	271	288	287	297
S/V	0,71	0,71	2,4	3,7	4,8	4,8	0,71
Vit. ag. t./m.	45	60	45	45	45	45	360
ω cc/l./min. (**)	139 ± 6	145 ± 6	138 ± 6	175 ± 6	150 ± 6	152 ± 6	136 ± 6

(**) Les vitesses indiquées dans les tableaux représentent le nombre de cc^3 d'oxygène dégagé par litre de solution pendant 1 min.

Dans les expériences 259 à 278, la vitesse de rotation a été maintenue entre 45 et 60 tours/minute, dans les expériences 279, 280 et 282, elle a été assez élevée, mais très variable (pour les raisons indiquées page 529).

Dans les expériences 274 à 277, les tubes sont creux, 278 à 282 ils sont pleins et leur longueur est de 1 cm, excepté dans l'expérience 278 où elle est de 2 cm.

Nous indiquons dans les tableaux II et III par I une période d'induction, par *Vo* la vitesse initiale et par V à 33,5 % la vitesse à l'instant où la concentration instantanée de H_2O_2 prend une valeur déterminée *pt* = 33,5 %.

Contrairement aux résultats obtenus avec $[H_2O_2] = 27{,}2.10^{-2}$ *mol./l.*, nous constatons ici une accélération considérable de la décomposition en présence de tubes de verre où lorsque la vitesse d'agitation augmente. Cependant, il apparaît une certaine irrégularité dans les expériences — les courbes ont des formes variables avec ou sans période d'induction. Elles se traduisent par des ordres de réaction extrêmement différents.

De plus, nous avons observé que le *pt* au moment où se produit la précipitation de MnO_2 (huitième colonne des tableaux II et III) est très variable, à l'opposé de ce qui se passe dans le domaine des fortes concentrations en H_2O_2 où la précipitation se produit quand plus de 90 % de H_2O_2 sont décomposés (en général, environ 98 %). Notons que dans les expériences 284 et 293 où les vitesses sont anormalement grandes, la précipitation a lieu à *pt* = 84 et

Tableau II

$[H_2O_2] = 2{,}65.10^{-2}$ mol./l.

N°	S./V.	I	Vo cc³/l./m.	V à 33,5 % cc³/l./m.	*n*	C_i — C_f 10² mol./l.	ppt %	α	P cc³/l./m.
259	0,71	I	29 ± 7	20,4	2,30	2,38 — 1,37	59	0,3	50,5
274	1,87	I	24 ± 7	30,7	1,91				
275	3	I	31 ± 7	73,5	1,7	2,3 — 0,6	90,4	0,58	165
270	3,7	I	28,5 ± 7	100	1,43	2,15 — 0,4	86,5		
276	4,5	I	30 ± 7	76,5	1,5	2,2 — 0,3		0,4	146
278	4,5	I	36 ± 7	71	1,77	2,2 — 0,48	82	0,6	155
280	2,4	I	68 ± 15	254	2,6	1,55 — 0,4	84	1,53	580
279	4,8	I	80 ± 15	333	2,5	1,2 — 0,2	91	2,67	2000
Nouveau ballon									
282	2,4	I	64 ± 15	300	2,3	1,2 — 0,4	90	1,66	840

Tableau III

Vitesse d'agitation

$[H_2O_2] = 2{,}65.10^{-2}$ mol./l.

N°	Tours/min.	I	Vo cc³/l./m.	V à 33,5 % cc³/l./m.	*n*	C_i — C_f 10² mol./l.	ppt %	α	P cc³/l./m.
291	0	—	44,5 ± 7	4,8	4	2,4 — 1,22 (*)	50		
290	45	I	22,6 ± 7	22	2	2,4 — 1,07	48		
292	48	—	66,6 ± 7	14	1,53	2,4 — 0,7	51		
284	50	I	29,3 ± 7	100	1,37	1,8 — 0,2	83,7	0,54	186
283	60	I	36,6 ± 7	46,5	2,45	2,4 — 0,7	59	0,52	107
293	90	I	(**)	120	1,7	1,67 — 0,24	97	0,7	220
289	95	—	125 ± 10	57	1,9	2,6 — 0,6	74,7	0,7	126
294	150	—	143 ± 10	93	2,16	2,2 — 0,6	74	0,92	190
296	260	—	246 ± 20	220	1,05	2,1 — 0,48	99	1,12	346
295	350	—	445 ± 30	306	1,20	1,8 — 0,12	98	1,6	450

(*) L'agitation commence à 50 % de la décomposition ; il y a un accroissement rapide de la vitesse. Le précipité se forme dès le début de l'agitation.

(**) Ecoulement lent de la soude d'où vitesse initiale trop grande

97 %, alors qu'étant donné les conditions expérimentales, on se serait attendu à des valeurs comprises entre 50 et 60 %.

En résumé, il semble que dans ce domaine de concentration en H_2O_2, les effets de l'agitation et de l'augmentation de surface soient analogues, dans les deux cas, l'accroissement de la vitesse peut devenir extrêmement grand.

Nous venons de voir l'ensemble des résultats tels que les fournissent directement les expériences. Nous allons passer maintenant à l'étude cinétique.

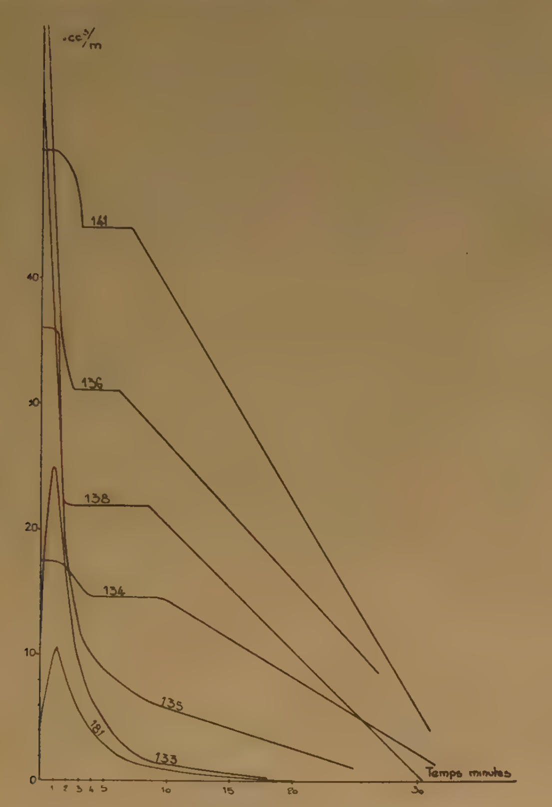


Fig. 6. — $[KMnO_4] = 2,3.10^{-4}$ mol./l.

N°	$H_2O_2.10^2$ mol./l.
181	2,65
133	5,1
135	11,8
134	20,6
138	28,3
136	39,3
141	53,6

ÉTUDE CINÉTIQUE

Vitesse en fonction du temps.

Nous avons porté en abscisse le temps et en ordonnée le volume d'oxygène dégagé par minute pour 150 cc de solution. Chaque figure correspond à une concentration de $KMnO_4$ donnée pour laquelle on a fait croître d'une courbe à l'autre la concentration de H_2O_2. Il faut noter que les débuts de courbes sont assez incertains car la mesure du dégagement gazeux est faite dans les meilleurs cas 35″ à 45″ et en général une minute après le temps 0, série $[OH^-] = 0,79.10^{-2}$ mol./l.

On voit que pour les *faibles concentrations en H_2O_2*, la vitesse atteint très vite un maximum (fig. 6 et 7) (exp. n° 181, 133) ou bien part d'un maximum (exp. 135) pour décroître d'abord rapidement (courbe concave), puis de plus en plus lentement au fur et à mesure que l'expérience se poursuit. La limite supérieure de la concentration d'eau oxygénée pour laquelle ce type de courbe existe dépend de la concentration du $KMnO_4$ et du pH : elle est d'autant plus basse que la concentration de $KMnO_4$ est plus faible, de sorte qu'à pH 10,06 et $[KMnO_4] = 0,55.10^{-4}$ mol./l., nous n'avons pas observé ce type de courbe pour les concentrations de H_2O_2 étudiées. Quand la *concentration de H_2O_2 augmente,* nous

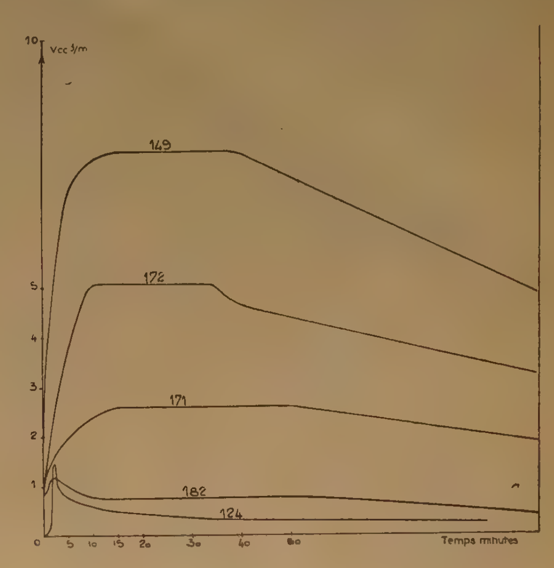


Fig. 7. — $[KMnO_4] = 0,55.10^{-4}$ mol./l.

N°	$H_2O_2.10^2$ mol./l.
124	2,7
182	5,1
171	20,5
172	41
149	54,2

voyons apparaître *un palier* (fig. 6 et 7) précédé ou non d'un maximum ; en effet, celui-ci n'existe que pour les concentrations élevées en $KMnO_4$. Au-delà du plateau, la décroissance de la vitesse avec les temps devient sensiblement linéaire. Il est intéressant de remarquer qu'à pH 10,06 ($[OH^-] = 1,14.10^{-4}$ mol./-

I.) quelle que soit la concentration de H_2O_2 et de $KMnO_4$ le palier correspond à la vitesse maximum.

Ces figures permettent donc de mettre en évidence quatre périodes dans la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée : période d'induction plus ou moins notable, maximum de vitesse, plateau puis décroissance.

La même représentation montre lorsque la variable au lieu d'être $[H_2O_2]_0$ est la température que la période d'induction disparaît quand la température s'élève et on observe un maximum très élevé au temps zéro.

Ordre de réaction.

Après avoir déterminé la variation de la vitesse en fonction du temps, nous avons essayé de détermi-

TABLEAU IV

pH 11,9

N°	$KMnO_4$ 10^1	H_2O_2 10^2	I	Palier 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2	α	P cc^3 l. m.
142	2,7	53,7	m*	39,5 — 33			0,5	33 — 4,8		
181	2,3	2,65	I**		1,5	2,14 — 0,4			0,39	116
133	2,3	5,09	I		1,6	3,74 — 0,36			0,48	250
135	2,3	12,05	m		4	10,01 — 6,85	0,62	4,95 — 1,77	0,7	480
134	2,3	20,05	m	16,6 — 11,9			0,63	11,9 — 2,38		
138	2,3	28,3	m	23,8 — 14,8			0,6	14,9 — 3,57	1,95	400
137	2,3	39,4	m	32 — 23,8			0,5	23,8 — 2,68		
136	2,3	39,9	m	35 — 26,8			0,5	26,8 — 6,55	2,06	460
141	2,3	53,6	m	44,5 — 35,6			0,5	35,7 — 2,38		
183	1,725	2,65	I		1,46	2,1 — 0,36			0,3	90
152	1,725	2,65	I		1,47	1,8 — 0,18				
107	1,725	3,56	I		1,06	3 — 1,43	1,72	1,5 — 0,41	0,16	61
121	1,725	5,79	I		2,1	4,9 — 2,4	0,56	2,4 — 0,41	0,31	140
109	1,725	7,79	I		1,95	7,5 — 4,2	0,73	4,15 — 0,6		
113	1,725	14	I	9,3 — 7,55			0,63	7,55 — 3	0,49	166
111	1,725	19,2	m	14,3 — 11,3			0,53	10,7 — 2,4	0,8	253
112	1,725	37,9	m	32 — 24			0,46	24 — 1,8		
143	1,725	53,4	I	46,5 — 33			0,5	33 — 6		
157	1,47	2,65	I		1,54	2 — 0,4			0,18	52,5
106	1,15	1,82	I		1,8	1,61 — 0,48			0,16	25,3
103	1,15	2,28	I		1,2	2,02 — 1,18	1,75	1,18 — 0,41	0,19	42
150	1,15	2,65	I		1,35	2,5 — 1,19			0,14	32
100	1,15	4,56	I		1,3	4,15 — 2,14	0,48	2,12 — 0,71	0,16	45
23	1,15	5,9	I		4,7	5,9 — 4,15	0,37	3,2 — 0,42	0,47	83
37	1,15	5,9	I		5	5,9 — 4,05	0,4	3,46 — 0,3	0,62	116
173	1,15	5,9	I		3,3	5,6 — 4,25	0,42	3,7 — 0,36	0,31	47
93	1,15	11,5	I	9,5 — 6,25			0,55	6,55 — 0,41		
99	1,15	21,67	m	18,4 — 12,5			0,58	11,9 — 1,19		
175	1,15	21,1	I	20,8 — 11,3			0,43	11,3 — 0,71		
97	1,15	27,25	I	23,8 — 20,2			0,48	20,2 — 1,79		
104	1,15	38,1	I	35,7 — 26,2			0,44	25 — 0,47		
95	1,15	49,1	I	43,5 — 34			0,41			
144	1,15	53,2	I	49,3 — 40,5			0,54	37 — 4,15		
154	0,805	2,65	I		1,9	2,5 — 1,6	0,5	1,55 — 0,6	0,11	18
115	0,805	6,6	I	5,35 — 3,57	4	6,55 — 5,35	0,55	3,5 — 0,9		
114	0,805	13,35	I	11 — 7,15			0,52	7,15 — 1,2		
116	0,805	19,3	I	16,7 — 10,4			0,51	10 — 3		
117	0,805	30,7		31 — 18,3			0,5	18 — 0,9		
145	0,805	53,6	I	49 — 44			0,52	44 — 2,4		
119	0,805	61,40	I	58 — 53,5			0,56	52,5 — 5,95		

(*) *m* indique que le maximum de vitesse a lieu au temps O.

(**) I indique l'existence d'une période d'induction, celle-ci est signalée lorsque plusieurs points expérimentaux se placent sur une courbe concave, ou lorsqu'il est impossible de raccorder le premier point expérimental avec l'origine autrement que par une courbe concave. Dans ce cas, le maximum de vitesse se trouve soit entre le temps O et le plateau, soit correspond au plateau lui-même.

Suite du Tableau IV

pH 11,9

N°	$KMnO_4$ 10^1	H_2O_2 10^2	I	Palier 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2
124	0,55	2,71	I	1 — 0,3	(*)			
151	0,55	2,65	I	2,5 — 2,2			0,33	2,1 — 0,12
182	0,55	5,09	I	4,4 — 2,7			0,5	2,65 — 0,95
122	0,55	9,32	I	8,15 — 6,1			0,6	6,1 — 2,4
171	0,55	20,05	I	18,5 — 13			0,5	13
123	0,55	27,3	I	27,4 — 18			0,5	16,7
172	0,55	41	I	39 — 31			0,47	30
146	0,55	54	I	52 — 43,5			0,53	43,5

(*) De la concentration $2,7.10^{-2}$ mol./l. à 1.10^{-2} mol./l., il est impossible de déterminer un ordre de réaction.

ner l'ordre de la réaction. De cette étude, il ressort, comme on pouvait le prévoir d'après les résultats déjà exposés, qu'il est impossible de déterminer un ordre qui puisse rendre compte de la totalité de la décomposition. Celle-ci est caractérisée par des stades successifs de la vitesse dont nous donnons un résumé dans les tableaux IV et V : dans la première colonne se trouve le numéro de l'expérience, dans la deuxième la concentration du permanganate en mol./l., dans la troisième la concentration initiale de H_2O_2 en

Tableau V

pH 10,06

N°	$KMnO_4$ 10^4	H_2O_2 10^2	I	Palier 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2	α	P cc³/l./m.
195	2,3	2,65	I	2,24 — 1,88	1,32	1,78 — 0,36	0,55	200
194	2,3	5,9	I	4,7 — 3,53	1,53	3,26 — 0,36	0,7	660
209	2,3	11,32	I	9,2 — 7	1,5	5,05 — 0,6	0,73	1730
196	2,3	27,2	I	21,4 — 19,7	0,5	19,6 — 5,35		
187	2,3	39,8	I	36,4 — 22,1	0,54	19 — 5,35		
222	1,725	5,9	I	7,77 — 3,46	1,51	3,4 — 0,6	0,69	50
217	1,725	27,2	I	22,7 — 21,5	0,54	21 — 5,35		
219	1,725	39,8	I	33 — 30,9	0,52	30,4 — 5,35		
220	1,725	52,7	I	46,5 — 42,2	0,5	33 — 5,35		
218	1,725	53,6	I	47,5 — 43,5	0,58	42 — 6		
188	1,15	1,82	I		1,58	1,6 — 0,39	0,19	33,4
187	1,15	2,65	I		1,6	1,95 — 0,36	0,29	93
221	1,15	2,53	I	1,97 — 1,9	1,33	1,8 — 0,36	0,34	130
186	1,15	5,9	I		1,5	3,3 — 0,36	0,45	480
189	1,15	11,32	I		1,75	4,15 — 0,3	0,4	830
192	1,15	27,2	I	23,2 — 19	0,5	18,5 — 4,75		
198	1,15	39,8	I	34,5 — 28,5	0,46	27,4 — 6,55		
193	1,15	53,6	I	47,5 — 30	0,5	30 — 6		
201	0,805	2,65	I	2,26 — 1,6	1,42	1,43 — 0,3	0,38	193
199	0,805	5,9	I	4,75 — 3,3	0,75	3,27 — 1,49		
200	0,885	11,32	I	9,5 — 7,45	0,68	7,15 — 1,31		
202	0,805	27,2	I	24,4 — 19	0,56	18,5 — 4,15		
207	0,805	33,7	I	30 — 25,7	0,5	20,8 — 2,38		
206	0,805	39,8	I	3,75 — 30	0,62	30 — 9		
203	0,805	53,6	I	51,8 — 38,7	0,52	35,7 — 10,7		
211	0,55	3,04	I	2,62 — 1,79	0,66	1,78 — 0,6		
210	0,55	5,9	I	5,23 — 3	0,66	3 — 1,07		
212	0,55	27,2	I	224,4 — 17,8	0,52	17,8 — 3		
215	0,55	34,8	Décomposition incomplète					
213	0,55	53,6	Décomposition pratiquement nulle					

mol./l., dans la cinquième les concentrations de H_2O_2 en mol./l. au début et à la fin du palier de vitesse, dans la septième et la neuvième les concentrations en H_2O_2 au début et à la fin de la période correspondant à l'ordre indiqué dans la colonne précédente. Remarquons que l'ordre indiqué ne correspond qu'à la meilleure droite (*), qu'il soit possible de tracer, les points expérimentaux étant souvent assez dispersés.

A partir de ces tableaux, on peut faire les observations générales suivantes :

a) dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2, nous avons observé pour la majeure partie de la décomposition un ordre voisin de 1,5 ;

b) dans le domaine des concentrations élevées en H_2O_2, nous avons observé un palier (ordre zéro) suivi d'une décroissance correspondant à un ordre 0,5 ;

c) entre ces deux domaines, nous avons observé au début de la décomposition un ordre très élevé supérieur à 2,5 voisin en général de 4 et en fin de décomposition un ordre 0,5.

Le calcul d'une constante de vitesse est donc impossible.

Nous avons étudié le palier qui à pH 11,9 apparaît dans toutes les expériences au-dessus d'une certaine concentration d'eau oxygénée.

En portant en fonction des concentrations initiales $[H_2O_2]_0$ les concentrations correspondant au début $[H_2O_2]_d$ et à la fin du palier $[H_2O_2]_f$ (**), nous obtenons sensiblement des droites passant très près de l'origine, quelle que soit la concentration du permanganate et de la température. Les écarts provenant de la variation de ces paramètres apparaissent être du même ordre de grandeur que ceux dus à la non-reproductibilité des expériences, avec cette seule restriction que pour $[H_2O_2]_0 = 53,6.10^{-2}$ mol./l., la dispersion des points en fonction de la température est très grande. On peut exprimer ces résultats par les relations suivantes :

$[H_2O_2]_d = B\,[H_2O_2]_0 - b$ $\quad$ $B = 0,87$ $\quad$ $b = 0,59.10^{-2}$ mol. l.

$[H_2O_2]_f = B'\,[H_2O_2]_0 - b'$

à pH 11,9 $\quad B' = 0,64 \quad b' = 1,9.10^{-2}$ mol./l.

à pH 10,06 $\quad B' = 0,75 \quad b' = 0,59.10^{-2}$ mol./l.

Examinons maintenant comment varie la vitesse au palier (ω) en fonction des concentrations initiales de H_2O_2 et de $KMnO_4$.

(*) Nous avons déterminé l'ordre de la réaction en portant log v = *f* (log. C).

(**) Elles sont indiquées par C_i et C_f dans les tableaux IV et V, colonne 5.

Pour les différentes concentrations de $KMnO_4$ étudiées à pH 11,9 et pH 10,06, nous avons porté sur les figures 8 et 9 ω en fonction de $[H_2O_2]_0$. Pour une concentration donnée de $KMnO_4$, ω est à pH 11,9 représenté par une droite passant par l'origine avec une précision de l'ordre de 20 %, c'est-à-dire que :

$$\omega = F\,[H_2O_2]_0$$

F étant un coefficient de proportionnalité qui dépend du $KMnO_4$:

$$\omega = 30,4\,[KMnO_4]^{1,34}\,[H_2O_2]_0 \qquad (1)$$

La constante est exprimée en mol./l./secondes.

A pH 10,06, on n'obtient plus pour ω en fonction de

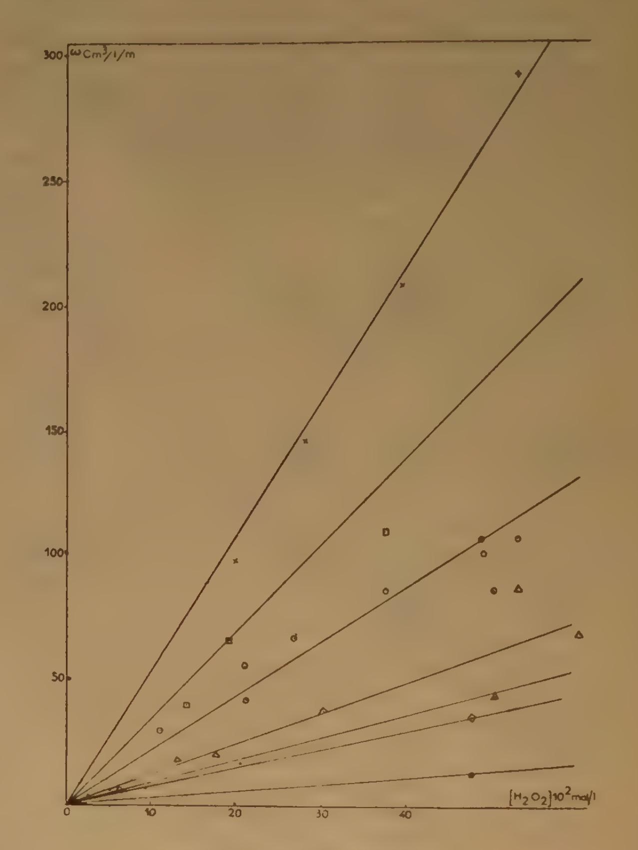


Fig. 8. — $KMnO_4$ 10^4 mol. l.

×	×	2,3
⊡	⊡	1,725
⦿	⦿	1,15
	△	0,805
	·	0,55
	◇	0,34
	●	0,217

$[H_2O_2]_0$ des droites (fig.9,) mais des courbes présentant un maximum d'autant plus aigu et dont la position

paraît se déplacer vers des concentrations de H_2O_2 d'autant plus grande que la concentration de $KMnO_4$ est plus élevée (ceci est relié au fait déjà signalé figure 4).

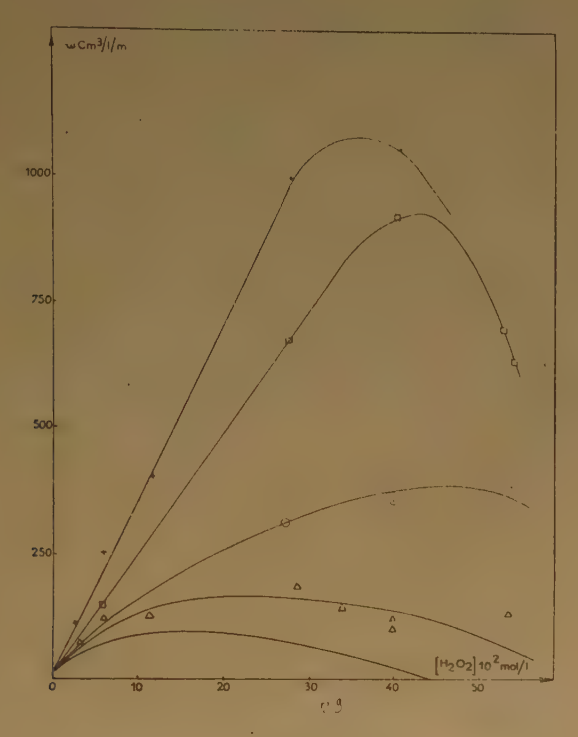


Fig. 9. — $KMnO_4.10^4$ mol./l.

× ×	2,3
⊡ ⊡	1,725
⊙ ⊙	1,15
△	0,805
·	0,55

DISCUSSION

Nous venons de donner une vue d'ensemble des résultats expérimentaux qui montre assez clairement leur complexité, nous allons résumer en quelques lignes les caractères essentiels qui en ressortent et sur lesquels nous nous sommes appuyés pour établir une interprétation :

a) les caractères de la décomposition de l'eau oxygénée et l'influence des divers facteurs tels que surface, agitation ou pH varient totalement suivant le domaine de concentration de H_2O_2 et de $KMnO_4$. Rappelons en particulier l'influence sélective **du** pH.

b) pour un certain nombre d'expériences, nous avons observé sur les courbes $V = f(t)$ l'existence d'un maximum de vitesse suivi directement par un palier ou bien par un minimum et un palier (expérience à 9° C).

c) nous avons fait quelques expériences en présence de MnO_2 colloïdal préparé à l'extérieur sans addition de base d'après les indications de MARK ([5]). Si la décomposition par la surface du colloïde était la seule réaction mise en jeu, on s'attendrait à une réaction moins rapide avec le colloïde préparé *in situ* qu'avec le MnO_2 colloïdal préparé à l'extérieur, à un pH plus bas, donc possédant au moins initialement des particules de diamètre plus faible ([1]). Or, nous observons le phénomène inverse comme le montre la figure 10 sur laquelle nous avons représenté deux séries de courbes, l'une correspondant au permanganate, l'autre au MnO_2. Nous voyons que pour les expériences faites avec du MnO_2 préparé à l'extérieur, il existe toujours une *importante période d'induction* qui n'apparaît pour celles partant de $KMnO_4$ que pour les faibles concentrations de NaOH. Dans tous les cas, la vitesse est pour les *débuts de décomposition beaucoup plus élevée en présence de $KMnO_4$;*

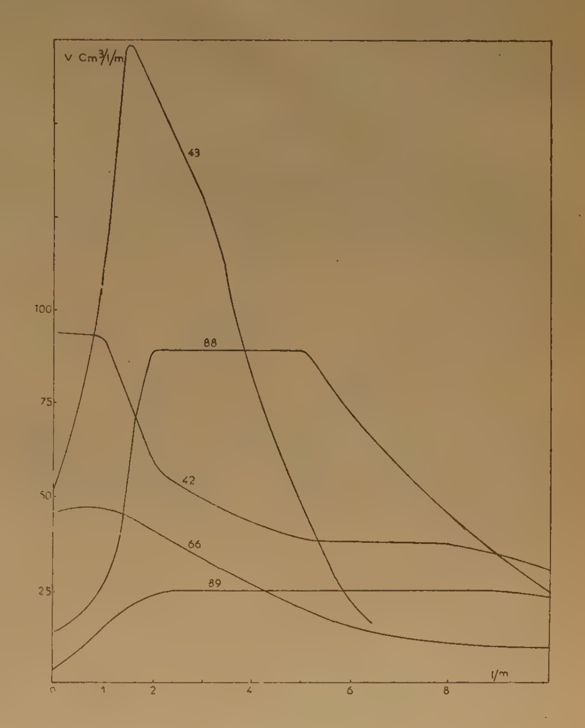


Fig. 10. — Mn = $1,15.10^{-4}$ mol./l. $[H_2O_2] = 5,9.10^{-2}$ mol./l.

N°		$NaOH.10^2$ mol./l.
43	$KMnO_4$	0,41
88	MnO_2	0,486
42	$KMnO_4$	0,785
66	$KMnO_4$	3,26
89	MnO_2	3,26

d) dans les expériences effectuées en présence de faibles quantités d'H_2SO_4 les solutions sont incolores ; il n'y a donc plus de MnO_2 colloïdal et cependant nous observons encore une réaction très rapide qui serait distincte de celle du type B (réaction dépendant de la surface du MnO_2).

De plus, les expériences faites en présence d'une quantité élevée de soude présentent une cassure très nette à environ 30 % de H_2O_2 décomposée, ce qui semble indiquer la mise en jeu d'un nouveau mécanisme.

e) pour les expériences à 9°, nous avons observé dans les courbes $pt = f(t)$ un point d'inflexion avec tangente horizontale, trait caractéristique de deux réactions qui ne se superposent pas complètement.

f) la détermination des énergies d'activation montrent qu'il n'existe pas une valeur unique, mais deux valeurs distinctes, l'une pour les concentrations élevées, l'autre pour les faibles concentrations en H_2O_2 et aussi pour les vitesses initiales quel que soit le domaine de *concentration en H_2O_2 considéré*. Nous avons, en effet obtenu les résultats suivants (nous donnons les concentrations de H_2O_2 et de $KMnO_4$ pour lesquelles les expériences ont été faites, et nous appellerons E_i l'énergie d'activation correspondant aux vitesses initiales).

Tableau VI

$H_2O_2.10^2$ mol./l.	$KMnO_4.10^4$ mol./l.	E K cal./mol.	E_i K. cal./mol.
2,65	2,3	11,8 ± 1	11,8
27,2	1,15	8	11,6
27,2	2,3	7,7	13
53,7	1,15	8,9	11,4

Cependant, dans le domaine de faible concentration de H_2O_2 ($[H_2O_2] = 2{,}65.10^{-2}$ mol./l.), la dispersion de nos résultats est telle qu'il est possible pour les logarithmes des vitesses en fonction de $\frac{1}{T}$ de tracer soit des courbes, soit des droites. Les courbes correspondraient à une vitesse qui croît avec la température plus vite que ne le voudrait la loi d'Arrhénius, ce qui est le cas des réactions en chaînes ramifiées dont la vitesse est exprimée par :

$$\frac{K \exp - (E_1 + E_2)/RT}{1 - K' \exp - (E_2 + E_3)/RT}$$

où E_1 est l'énergie d'activation de la réaction d'initiation, E_2 celle de la réaction de propagation, E_3 celle de la réaction de ramification. Les droites correspondraient à une vitesse qui satisfait à la loi d'Arrhénius. Mais de toutes façons, il semble ressortir de ces résultats que le mécanisme qui est applicable au domaine des faibles concentrations en H_2O_2 l'est aussi *aux débuts de réaction* quel que soit le domaine de concentrations en H_2O_2 ;

g) comme nous l'avons déjà vu, quelle que soit la variable étudiée, on ne peut représenter la totalité de la décomposition de H_2O_2 par un ordre unique — ordre qui, de plus, est de valeur assez imprécise. Par suite, nous avons été amenés à penser que ce n'est pas la vitesse en fonction des concentrations instantanées en H_2O_2 qu'il faut considérer, mais la vitesse en fonction du temps. En effet, nous avons remarqué que les concentrations initiales de H_2O_2 pour lesquelles nous trouvons des ordres très élevés, correspondent dans l'échelle logarithmique à un resserrement des abscisses. D'autre part, nous constatons sur les courbes $V = f(t)$ (fig. 11) que la partie décroissante de la vitesse a sensiblement la même

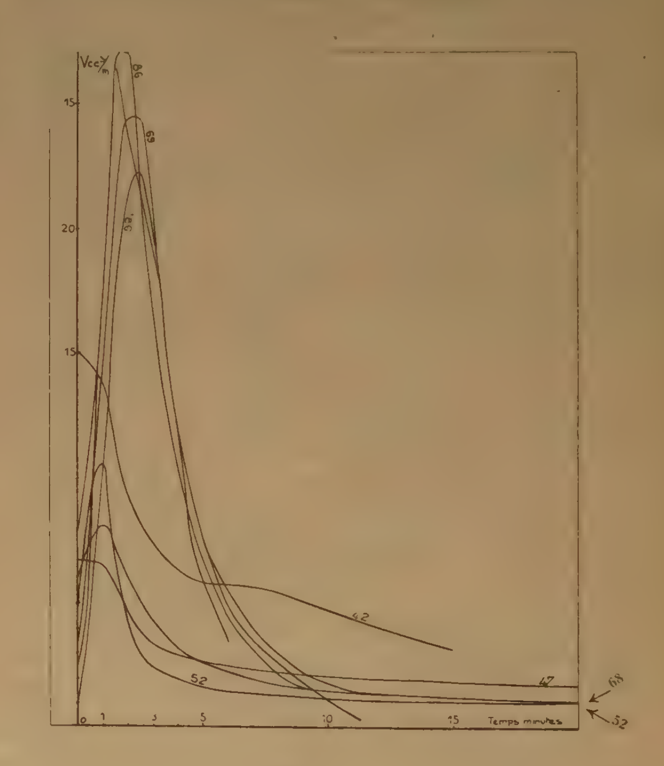


Fig. 11.
$[RMnO_4] = 1{,}15.10^{-4}$ mol. $[H_2O_2]$ $5{,}9.10^{-2}$ mol./l.
Effet du pH. Voir tableau VII.

allure soit pour les expériences où nous avions trouvé un ordre 1,5 (n°s 86, 69, 186), soit pour les débuts d'expérience où nous avions trouvé un ordre très élevé (n°s 68, 42, 52, 47).

Pour expliquer l'ensemble de ces phénomènes, nous avons été conduit à l'hypothèse suivante :

La décomposition catalytique de H_2O_2 se fait par deux *réactions A et B se chevauchant partiellement. La première A* est une réaction *en chaîne en phase homogène* initiée par les corps formés au cours de la réduction de $KMnO_4$ en MnO_2, réaction qui se poursuit après la fin de la réduction.

La deuxième B correspond à la décomposition *en présence de* MnO_2 ; elle possède une *période d'induction* après laquelle sa vitesse atteint une valeur *constante* ω puis décroît suivant un ordre voisin *de* 0,5. Les deux réactions A et B peuvent se superposer au cours de la décomposition de H_2O_2 et nous mesurons alors à chaque instant une vitesse totale V_t qui est la somme de $V_A + V_B$, vitesses respectives de A et de B.

La réaction A intervenant au début de la décomposition de H_2O_2, la réaction B ne peut devenir *prédominante* que dans le domaine des concentrations élevées en eau oxygénée, où nous avons observé l'existence d'un palier. Dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2, c'est *la réaction A* qui est prédominante elle correspond aux expériences où nous avons déterminé des ordres voisins de 1,5. Celles où nous avons déterminé au début des ordres très élevés se rapportent aux expériences où à la réaction A vient ensuite se superposer la réaction B.

L'hypothèse selon laquelle dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2 : la première réaction A disparaitrait et la deuxième B contribuerait seule à la décomposition de H_2O_2 par un nouveau mécanisme, paraît devoir être rejetée.

Ayant admis l'existence des deux réactions A et B, nous allons déterminer maintenant leurs caractères respectifs.

Réaction A.

Après une période d'induction qui peut devenir négligeable (à température élevée par exemple), la vitesse V_A de la réaction A passe par un maximum et sa décroissance serait approximativement représentée par :

$$V_A = P\, e^{-\alpha t} \qquad (2)$$

P étant la « vitesse initiale théorique » d'une réaction sans période d'induction en admettant qu'il n'y ait pas de retard au dégagement de O_2 ; V_0 représente la vitesse initiale expérimentale.

L'étude de la réaction A en fonction du temps n'est possible avec rigueur qu'aux faibles concentrations en H_2O_2 où elle prédomine, dans ce cas, on détermine α et P en portant log.V en fonction du temps, ce qui correspond à la droite αt + cte. La contribution de la réaction B à la vitesse totale en fin de décomposition est donnée par la différence entre les ordonnées de cette droite et la courbe expérimentale.

Pour élargir le domaine de détermination de α et de P, nous avons admis dans quelques cas à évolution rapide que dès le début de la décomposition, la vitesse de la réaction est la somme de V_A et de la vitesse ω de la réaction B en son palier et que l'on peut ainsi déterminer V_A en écrivant :

$$V_A = V_{total} - \omega$$

Chacune de ces méthodes est entachée d'une erreur. En effet, dans le premier cas, il est impossible de déterminer à partir de quel instant exact on ne peut continuer à négliger la réaction B, dans la deuxième, nous ne savons pas en réalité où dans le temps commence le palier, c'est-à-dire qu'elle est la période d'induction de la réaction B.

Détermination de α et de P.

Des calculs que nous avons faits, il ressort qu'α *croît* avec la concentration de l'eau oxygénée, du permanganate, avec la température, avec la vitesse d'agitation et le rapport surface/volume (voir tableau II et III) ; pour une vitesse d'agitation assez grande, la totalité de la réaction peut être représentée par la relation ci-dessus (nº 2). α est pratiquement indépendant du pH comme le montre le tableau VII.

TABLEAU VII

Nº	69	186	86	33	43	42	85	23	47	64	68	66	54	63
pH	9,89	10,06	11,09	11,27	11,27	11,6	11,78	11,9	12,0	12,08	12,133	12,133	12,29	12,29
α	0,45	0,45	0,47	0,35	—	0,39	0,37	0,47	0,34	0,31	0,39	0,24	0,36	0,34
Vo cc³/l./m. .	20,2	11,6	23,4	83,5	66	100	37	80	44,5	23	29	44,5	87	52,5
Vm cc³/l./m.	166	153	186	216	180	100	80	80	44,5	42,5	51	44,5	87	52,5
P cc³/l./m....	505	480	472	300	330	130	133	83	61	65	93	70	62,6	58,6

A faible pH, bien qu'il existe une période d'induction notable, la partie décroissante de la vitesse est toutefois représentée d'une façon très satisfaisante par une courbe de type exponentielle.

La détermination de P n'étant possible que dans un nombre de cas limités, nous avons parallèlement déterminé les valeurs de V_0, ce qui nous a permis d'établir que l'un et l'autre tendait vers une limite lorsque $[H_2O_2]_0$ augmentait. Si l'on désigne par V_{limite} et P_{limite} ces valeurs :

$$V_{limite} \text{ et } P_{limite} = C\,[KMnO_4]^n \quad n = 2,7 \pm 0,2 \qquad (3)$$

Remarquons dans cette relation la valeur élevée de n.

Contrairement au terme α, P dépend du pH et augmente quand le pH diminue. Cette influence du pH sur P (et donc sur la réaction A) est surtout sensible pour les faibles concentrations en H_2O_2 et $KMnO_4$. Quand le pH passe de 11,9 à 10,06, P augmente d'un facteur 10 pour $[H_2O_2] = 2,65.10^{-2}$ mol./l. et $[KMnO_4] = 0,805.10^{-4}$ mol./l. Dans ces conditions expérimentales, l'accroissement considérable de la vitesse de décomposition n'est donc pas dû à la possibilité de passer du domaine de la réaction A à celui de la réaction B qui dépend fortement du pH.

La dépendance de P avec la vitesse d'agitation et le rapport surface/volume est la même qu'α.

D'une façon générale, les déterminations de α sont assez peu précises, car nous n'avons pu isoler complètement la réaction A ni en abaissant la température car dans ce cas, bien qu'elle devienne distincte de B, elle est si faible qu'aucun calcul précis n'est possible, ni en opérant en présence de faibles quantités de H_2SO_4, car il est probable que dans ce domaine il existe un nouveau processus catalytique, ainsi que tendrait à le prouver les études faites par ABEL [6, 7]. Cet auteur a étudié les réactions du permanganate et de l'eau oxygénée en solution homogène, c'est-à-dire lorsque les conditions expérimentales sont telles qu'il n'y a formation ni d'hydroxyde de manganèse, ni de MnO_2 colloïdal. Il suggère un ensemble de réactions dont chacune est caractérisée par un transfert d'électrons. Ce mécanisme permettrait d'expliquer à la fois la décomposition stœchiométrique de H_2O_2 (action réductrice de H_2O_2) et la catalyse en milieu acide, le rapport des deux réactions *dépendant du pH.*

Il exprime le dégagement d'oxygène par la relation (*) :

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \left[\frac{(MnO)_4^- \; (H_2O_2)}{(H^+)} \; k_1 \; K_2\right] \frac{p + 5\,q\,(H^+)^3}{p + q\,(H^+)^3}$$

se réduisant au terme *entre crochets* dans le cas d'une réaction purement catalytique qui aurait lieu pour une concentration $[H^+]$ très faible et dans un domaine de pH très étroit. De plus, la période d'induction observée dans certaines expériences serait due à l'effet de la réaction stœchiométrique de réduction, qui consomme des ions H^+, sur la réaction catalytique.

Nous pensons pouvoir objecter à la théorie d'ABEL les faits suivants :

1) il propose pour le processus catalytique l'ensemble des deux réactions suivantes :

$$MnO_4^- + HO_2^- \rightarrow MnO^{2-}_4 + HO_2 \quad k_1$$
$$MnO^{2-}_4 + H_2O_2 \rightarrow MnO_4^- + OH^- + OH \quad x_b$$

Il semble d'après nos expériences dans lesquelles la solution est parfaitement incolore qu'il soit difficile d'admettre l'existence des anions colorés MnO_4^- et MnO_4^{2-}, même en faibles quantités ;

2) si l'on ne considère que la réaction purement catalytique, la concentration de H^+ reste constante. D'après la relation donnée ci-dessus, on devrait donc trouver pour le dégagement d'oxygène une réaction d'ordre 1 par rapport à H_2O_2, ce qui est contraire à nos résultats.

Il semble par suite que les considérations d'ABEL ne puissent s'appliquer telles qu'elles à nos expériences.

Etude de la réaction B.

En ce qui concerne la réaction B, nous avons déjà étudié sa vitesse pendant le temps où elle reste constante et égale à ω (cf. p. 534). Dans une publication précédente [1], nous avons analysé sa partie décroissante pour laquelle on peut admettre $n \simeq 0,5$ $\frac{d[O_2]}{dt} = K(a - x)^{0.5}$. Un calcul plus précis des constantes nous a conduit à la relation :

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = [H_2O_2]^{0,5} \left\{ 34\,[KMnO_4]^{1,4}\,[H_2O_2]_0 + 0,39\,[KMnO_4] \right\}$$

(les constantes sont exprimées en mol./l./secondes). Cette décroissance de la vitesse pourrait être attribuée soit à la diminution de la surface du colloïde, soit à l'épuisement des produits (H_2O_2) ou aux deux.

Il est intéressant de rapprocher cette relation de celle trouvée pour ω ($\omega = 30,4\ [KMnO_4]^{1,34}\ [H_2O_2]_0$) qui semble en être une expression simplifiée.

La relation n'est valable qu'au pH 11,9 ; en effet, au pH 10,06, K ne peut être représentée par un faisceau de droites dont la pente (fonction de la concentration en $KMnO_4$) soit toujours positive,

(*) Où $p = 2\,x_b$ et $q = x_a K_1 K_2$; K_2 est la constante de dissociation de H_2O_2, K_1 est la constante d'équilibre de la réaction $MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \leftrightarrows MnO_2^{2+} + 2\,H_2O$; x_b est la vitesse de la réaction $MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MnO_4^- + OH^- + OH$.

cf. ω au pH 10,06. Aux concentrations de $KMnO_4$ = 0,55 et $0{,}805.10^{-4}$ mol./l., cette pente est négative.

Calcul de la vitesse de la réaction B.

Nous avons, en matière de vérification des hypothèses faites pour les réactions A et B, calculé une valeur théorique de V_B en soustrayant V_A de V_{total} dans le cas d'expériences où il y a prédominance de la réaction A. Nous avons retrouvé sur chaque courbe *le palier* ω, en particulier fig. 12, expériences du tableau VII. Il faut cependant

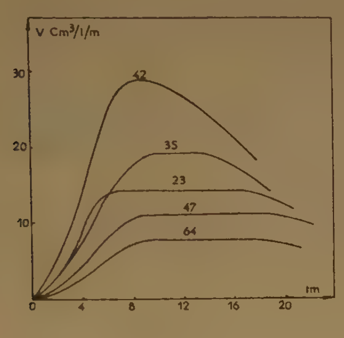


Fig. 12.

remarquer que les valeurs que l'on peut déterminer pour ω par ce procédé ne sont pas toujours en accord avec les caractéristiques d'ω établies pages 534. Les écarts peuvent aller jusqu'à 100 %. Il est possible que celles-ci ne soient quantitativement valables que lorsqu'il y a prédominance de la réaction B.

Nous avons à la faveur de ce calcul pu déterminer ω = *f(pH)* :

$$\omega = \frac{\omega'}{[OH^-]} \cdot 10^{-14}$$

ω' représenterait la vitesse théorique de la réaction à pH 0. Si on tient compte de l'arrêt de la décomposition en milieu acide, il semble que ω devrait être représenté en fonction du pH par une courbe passant par un maximum (*) dont la décroissance correspondrait à la relation ci-dessus.

(*) Un maximum de vitesse dans la décomposition de H_2O_2 en milieu basique a été trouvé par ABEL, *Monashte fur Chemie*, 1952, **83**, 422-439. Par BREDIG et son école pour la décomposition de H_2O_2 par le Pt et l'Au colloïdal *Z., physik chem.* (1899), **31**, 258 ; (1901), **37**, 323.

Représentation schématique de l'ensemble des résultats.

Pour illustrer l'ensemble de nos résultats, nous allons schématiser les différents types de courbes V = *f*(*t*) que nous avons trouvés et voir dans quelle mesure ils correspondent bien aux hypothèses que nous avons faites.

Deux cas limites et un cas intermédiaire peuvent se présenter.

a) *Concentrations élevées en* H_2O_2.

La réaction B apparaît distinctement (palier ω). Au-dessus de ce palier, nous observons aux pH élevées un maximum lorsque le rapport des concentrations du permanganate et de l'eau oxygénée a une valeur de l'ordre de $\frac{[KMnO_4]}{[H_2O_2]_0} > 5.10^{-4}$(fig. 13*a*).

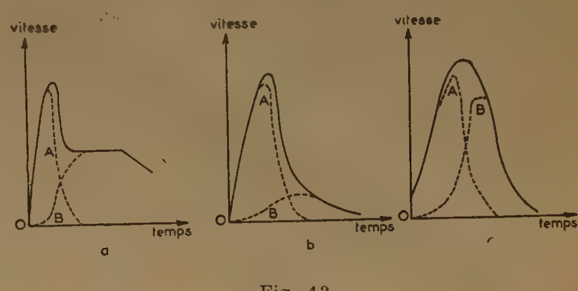


Fig. 13

Aux pH faibles, les courbes au lieu d'être du type § *a* sont du type § *c* (voir ci-dessous).

Si nous nous reportons aux relations établies pour ω, V_A et α en fonction de $[H_2O_2]_0$ et de $[KMnO_4]$ (1) et (3) nous voyons que V_A dépend de $[KMnO_4]$ par une puissance beaucoup plus élevée que la vitesse au palier ω, et qu'à partir d'une certaine concentration en H_2O_2 V_A n'augmente plus avec $[H_2O_2]_0$ alors qu'ω continue à croître. Ces remarques expliquent quand $[H_2O_2]_0$ augmente, la disparition du maximum de vitesse au-dessus du palier d'autant plus rapide que $[KMnO_4]$ est plus faible. De plus, elles permettent de comprendre l'existence de ce maximum pour $[KMnO_4]$ = $2{,}3.10^{-4}$ mol./l., quelle que soit la concentration en H_2O_2.

b) *Faibles concentrations en* H_2O_2.

La contribution de la réaction B à l'ensemble du phénomène est pratiquement négligeable, c'est la réaction A qui prédomine et nous sommes dans le cas où le calcul de α et de P est possible (fig. 13 *b*). Ce type de courbe existe seulement si la concentration

du permanganate est supérieure à une valeur donnée, dépendant du pH et de l'ordre de $0{,}7.10^{-4}$ mol./l.

Par suite, on peut prévoir l'arrêt de la réaction catalytique si pour une raison quelconque la réaction B est impossible et si les données expérimentales correspondent à un rapport $\frac{[KMnO_4]}{[H_2O_2]_0}$, tel que la réaction A devienne négligeable (la valeur de ce rapport est de l'ordre de $\frac{[KMnO_4]}{[H_2O_2]} < 1.10^{-3}$) C'est ce que nous avons effectivement observé (fig. 4).

c) *Concentrations intermédiaires en H_2O_2 aux pH élevés. Faibles pH.*

Aux pH élevés, les cas limites sont ceux déterminés dans le paragraphe *a* et le paragraphe *b* où les réactions sont relativement lentes et peuvent être distinguées l'une de l'autre. Quand on abaisse le pH, V_A et V_B deviennent assez grandes pour que ni l'une ni l'autre ne puissent être négligées. De plus, la période d'induction de B diminue et simultanément sa vitesse au palier augmente, il y a par suite superposition des réactions A et B (fig. 13 *c*). Aussi, la décomposition est si avancée lorsque la réaction A est terminée qu'il devient impossible de distinguer le palier ω. A première vue, si on ne tient pas compte de la complexité des phénomènes, on se serait plutôt attendu au résultat inverse par suite de l'augmentation d'ω quand le pH diminue.

Mécanisme.

Réaction A.

L'existence en phase homogène d'une réaction en chaîne A due à la réduction de l'ion MnO_4^- en MnO_2 nous paraît être en accord avec les faits suivants.

Duke (8) étudiant en milieu alcalin les réactions d'oxydation par le permanganate, suggère la formation de radicaux OH et même de radicaux OH_2.

Laporte et Henri (9) ont montré que la décomposition de $KMnO_4$ est une réaction en chaîne, d'où existence au sein de la solution d'un certain nombre de radicaux pouvant initier la décomposition de H_2O_2.

Quant aux études détaillées d'Abel (6, 7), elles semblent montrer la possibilité d'une catalyse en phase homogène, bien que nous ne soyons pas entièrement d'accord avec cet auteur sur les intermédiaires proposés.

En initiant une polymérisation par des mélanges d'eau oxygénée et de sels ferreux, Baxendale et Evans (10) enfin ont prouvé au sein de ces solutions, l'existence de radicaux libres en particulier des radicaux OH.

L'ensemble de ces observations, qui montrent l'existence de radicaux libres pouvant conduire à des réactions en chaînes, et de nos résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie de Semenoff (11) sur les réactions en chaînes. Nous avons déjà vu que la décomposition de l'eau oxygénée présentait quelques-uns des caractères indiqués par cet auteur comme critères de ce type de réaction : période d'induction, ordre anormalement élevé, influence de la surface et peut être variation de la vitesse avec $\frac{1}{T}$ plus rapidement que ne le voudrait la loi d'Arrhénius.

Pour la réaction A, les courbes de vitesse en fonction du temps peuvent correspondre ou bien à la théorie des chaînes droites ou bien à celles des chaînes faiblement ramifiées.

Dans le cas de chaînes droites, la vitesse est exprimée par $\frac{n_0}{\beta}\left(1 - e^{-t/\tau}\right)$ et croît jusqu'à une valeur limite $\frac{n_0}{\beta}$. n_0 représente le nombre de centres initiaux, β est la probabilité d'interruption d'une chaîne, τ est le temps nécessaire au développement d'une chaîne. Si à partir d'un temps t_1 la production des centres initiaux est arrêtée, la vitesse est alors donnée par la relation :

$$\frac{n_0}{\beta} e^{-(t - t_1)/\tau}$$

en admettant que la réaction soit stationnaire. Cette formule donne pour la vitesse une décroissance exponentielle en fonction du temps en accord avec nos résultats expérimentaux, α serait représenté par $\frac{1}{\tau}$.

Dans le cas des chaînes ramifiées la vitesse est égale à $\frac{Q}{\Delta\tau} \exp \Phi t$ où $\Phi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$. Q représente le nombre de centres actifs formés au temps initial, qui proviendrait ici de la décomposition instantanée du $KMnO_4$ en MnO_2, Δ τ le temps moyen qui s'écoule entre l'apparition de la particule active et son entrée en réaction, δ la probabilité de ramification. Si δ — β est négatif, nous trouvons une vitesse décroissant exponentiellement avec le temps, α correspond à $\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$.

Réaction B.

Pour la réaction B, nous suggérons un mécanisme du type de celui admis par SELWOOD [12] et non pas celui de BROUGHTON et WENTWORTH que nous avons déjà discuté [1]. De toute manière, il faut envisager un processus dans lequel l'oxygène dégagé provienne exclusivement de l'eau oxygénée. En effet, les diverses expériences faites avec des traceurs montrent que tout autre hypothèse doit être exclue [13].

SELWOOD propose pour expliquer l'ensemble des faits observés dans la décomposition de l'eau oxygénée par MnO_2 sur support d'alumine, les réactions suivantes :

$$2\ MnO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + Mn_2O_3 + H_2O$$
$$Mn_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ MnO_2 + H_2O$$

Comme il le fait remarquer, il est plus probable d'admettre le passage d'un état déterminé de valence à l'état voisin immédiatement inférieur ou supérieur plutôt qu'un double saut de valence ainsi que l'implique le mécanisme de BROUGHTON et WENTWORTH.

Il est intéressant de noter que les énergies d'activation trouvées par SELWOOD sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons calculées pour la réaction B (8,3 ± 0,5 K/cal.) :

Mn %	E.K/cal.
1,3 (sur alumine)	10,7
2,85 (sur alumine)	6,52
16,1 (sur alumine)	7,3
14,8 (sur rutile)	7,05

En accord avec J. AMIEL, J. BRENET et G. RODIER [14], nous ne pensons pas que la totalité du phénomène puisse être expliqué par un effet de surface (grosseur des grains en particulier), les expériences montrant bien que l'activation du MnO_2 (broyage des grains) n'est pas le seul facteur mis en jeu.

Cependant, on aurait pu penser que le palier de vitesse (ordre 0) observé au cours de la décomposition était un argument en faveur d'une réaction de surface, la vitesse dépendant du nombre n constant de molécules H_2O_2 absorbés. Dans ce cas, à partir du moment où la concentration en H_2O_2 deviendrait faible, n ne serait plus indépendant du nombre de molécules H_2O_2 en solution n_1. En supposant $n = n_1^{0,5}$ on expliquerait l'ordre observé dans la décroissance de la vitesse de B. Mais, alors il semble que la vitesse ω du palier devrait dépendre de la concentration en permanganate et pour une valeur constante de celle-ci, commencer à décroître au cours de la réaction à une concentration déterminée en H_2O_2, quelle que soit la valeur de $[H_2O_2]_0$, ce dernier fait n'a pas été observé.

C'est pourquoi nous rapprocherons plutôt nos résultats expérimentaux de ceux cités par SEMENNOFF dans le cas de l'oxydation de l'acétylène et des aldéhydes pour lesquelles les courbes de vitesse présentent toutes après une période d'induction un palier plus ou moins long, dont la fin semble, d'après l'analyse des expériences de KISTIAKOWSKY et SPENCE [15] dépendre de la concentration initiale en O_2. De plus, les courbes données par ces derniers auteurs pour la vitesse en fonction de $[O_2]_0$ sont du même type que celles trouvées par nous pour $\omega = f[H_2O_2]_0$ à pH 10,06.

D'après la théorie, la vitesse pratiquement constante du palier correspond pour les réactions en chaînes à une transformation peu ou pas ramifiée :

$$V = D\left(1 - e^{-\Phi t}\right); \quad \Phi = \frac{\beta - \delta}{\Delta \tau}$$

et tend vers la limite constante D si β est plus grand que δ. En résumé, on peut envisager pour la réaction B une suite de réactions telle que celle que nous avons décrites dans un article précédent [1], auxquelles on peut adjoindre la réaction suivante :

$$Mn(OH)_4 + O_2^- \rightarrow Mn(OH)_3 + O_2 + OH^-$$
$$HO_2 \leftrightarrows H^+ + O_2^-$$

L'effet du pH peut provenir de son action d'une part sur l'état de la surface du colloïde, d'autre part sur l'équilibre ci-dessus (pour les expériences à pH faiblement acide). La terminaison de chaînes se ferait probablement par la recombinaison de deux radicaux. Ces schémas sont analogues à ceux donnés par J. WEISS [16], W. BARB, J. BAXENDALE, P. GEORGE et K. HARGRAVE [17] pour la décomposition de l'eau oxygénée par le système Fe^{++}/Fe^{+++}.

CONCLUSION

L'étude que nous venons de présenter apporte au problème de la décomposition de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium un certain nombre de précisions.

Du point de vue expérimental, nous avons employé la technique la plus simple. Notre travail nous a permis de constater qu'il y aurait intérêt à perfectionner cette technique afin de pouvoir étudier rigoureusement les débuts de décomposition ainsi que les réactions très rapides. Ceci permettrait de faire varier les concentrations de réactifs dans un domaine beaucoup plus étendu.

Les résultats obtenus mettent en relief les faits suivants : la décomposition catalytique de H_2O_2 est différente selon le domaine de concentration en H_2O_2 considéré et d'autre part selon que le catalyseur est ajouté à l'état de MnO_2 ou à l'état de $KMnO_4$. Nous avons pu établir l'existence de deux réactions distinctes A et B en chaînes, l'une en phase homogène avec cependant la possibilité de terminaison sur la surface, l'autre en phase hétérogène avec un processus d'oxydo-réduction.

Nous avons ensuite mis en évidence l'existence d'un processus catalytique dans des solutions incolores où tout le MnO_4 colloïdal était absent.

Le fait d'observer des phénomènes différents pour d'assez faibles variations des concentrations des réactifs, montre qu'il faut être prudent dans l'extrapolation des résultats obtenus dans des conditions expérimentales bien déterminées, en particulier dans l'extrapolation aux concentrations très élevées de H_2O_2.

Cependant, nous pensons qu'il est raisonnable d'admettre qu'aux concentrations élevées en H_2O_2 et en $KMnO_4$, la décomposition ait lieu principalement par la réaction A et devienne alors pratiquement explosive. C'est ce qui se passe dans les conditions d'utilisation technique de la réaction quand on s'en sert par exemple pour la propulsion. Nous avons vu, en effet, que la réaction A dépendait de $KMnO_4$ par une puissance voisine de 3 ; pour des concentrations assez élevées de ce réactif, la totalité de H_2O_2 sera donc décomposée avant que la réaction B ait eu le temps de s'établir.

Remarquons enfin qu'il est possible qu'une partie de la complexité des résultats provienne de la diversité des états qui existe pour le catalyseur quand on passe de l'ion MnO_4^- à l'ion limite Mn^{++}, ces états sont plus ou moins bien définis et leur variété entraîne très probablement des différences dans le processus catalytique.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de M. le Professeur E. BAUER. Je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ces recherches. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. M. MAGAT, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui m'a guidée dans mon travail par ses nombreux conseils éclairés. Ma gratitude s'adresse également à M le Professeur PRETTRE et à M. HAISSINSKY, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui ont bien voulu s'intéresser à cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. FOUINAT et M. MAGAT. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47,** 514-522.
(2) F. FOUINAT. — *C. R.*, 1948, **226,** 1619-1621 ; *C. R.*, 1949, **228,** 1593-1595.
(3) LOTTERMOSER et LEHMANN. — *Kolloid Z.*, 1921, **29,** 250-260.
(4) D. B. BROUGHTON et R. L. WENTWORTH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69,** 741-744.
(5) MARK. — *Thèse Heidelberg*, 1906.
(6) E. ABEL. — *Mh. Chem.*, 1952, **83,** 422-439 ; 1951 **82,** 642 644.
(7) E. ABEL. — *Mh. Chem.*, 1950, **81,** 681-684 ; 1949, **80,** 455-462.
(8) DUKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70,** 3975.
(9) HENRI et LAPORTE. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, 178-188.
(10) J. H. BAXENDALE et M. G. EVANS et G. S. PARK. — *Trans. Farad. Soc.*, 1946, **42,** 155-169.
(11) SEMENOFF. — *Chemical Kinetics and chain reactions.*
(12) P. W. SELWOOD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 4333-4334 ; 1952, **74,** 7750-7754.
(13) P. BAERTSCHI. — *Experientia*, 1951, **7,** 215-216.
C. A. BUNTON et DR. LE. — *Research* (London), 1952, **74,** 1750.
(14) J. AMIEL, J. BRENET et G. RODIER. — *Bull. Soc. chim. de France*, 1949, 140-143.
(15) KISTIAKOWSKY et SPENCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930 **52,** 4837.
(16) J. WEISS. — *Nature*, 1949, **163,** 692-694.
(17) W. BARB, J. BAXENDALE, P. GEORGE K. HARGRAVE. — *Nature*, 1949, **163,** 692-694 ; *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47,** 462-500.

PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES DU PHOSPHURE DE ZINC ($P^2 Zn^3$)

par J. LAGRENAUDIE
Laboratoire de Physique. E. N. S.

Manuscrit reçu le 7-7-53

SOMMAIRE

Le phosphure de zinc est un semi-conducteur dont le seuil photo-électrique et d'absorption est voisin de 1,1 μ; il présente plusieurs niveaux d'énergie dus à des impuretés et manifeste des effets rectifiants même sous forme frittée.

Le phosphore de zinc P^2Zn^3 appartient à une famille encore peu étudiée de composés, formés par union des métalloïdes de valence 3(N, P, As, Sb, Bi) et métaux de valence 2(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd et Hg), dont la plupart semblent doués de propriétés semi-conductrices. Les termes inférieurs tels que Mg^3Sb^2, Mg^3Bi^2 sont connus pour leurs particularités thermoélectriques ou leur résistance élevée qui les distingue des alliages normaux.

Le phosphure de zinc étudié ici n'a pu être obtenu commercialement que sous forme de poudre fine ; celle-ci a été soit évaporée sous vide et déposée sur mica, soit comprimée à froid en pastilles.

1. Photoconductivité.

La poudre de P^2Zn^3, étalée par estompage sur un support isolant, est photo-conductrice depuis l'ultra-violet (vers 0,38 μ au moins) jusqu'à l'infrarouge proche, en marquant un seuil voisin de 1,2 μ, comme le montre la comparaison avec la courbe spectrale de la source employée (arc à charbons). Le maximum de réponse est entre 0,8 et 0,9 μ et la décroissance assez lente du côté de l'infrarouge ; il se peut que certaines impuretés introduisent une légère contribution à la réponse du côté infrarouge. La poudre essayée ici n'a reçu aucun traitement spécial.

Par évaporation sous vide, vers 500-600° C, P^2Zn^3 donne, sur mica, des films minces, rouge sombre dans les parties transparentes et aussi photo-conducteurs ; ces films semblent, selon les mesures thermiques, plus purs que la poudre primitive et leur courbe de photo-conductivité présente un seuil vers 1,1 μ avec maximum vers 0,8 μ. L'énergie d'activation intrinsèque, en mode optique, est ainsi voisine de 1,1 e.v. dans P^2Zn^3. Il serait bon de le vérifier par photo-voltaïcité, ce qui ne put être fait ici.

2. Transparence infrarouge.

La poudre P^2Zn^3 a un aspect métallique gris sombre ; les films évaporés sont brillants, par réflexion en lumière visible, mais apparaissent rouge sombre par transmission ; les courbes d'absorption, mesurées sur trois échantillons différents, avec un Perkin à prisme de verre, montrent que la transparence commence à diminuer vers 1,2 μ, et décroît très vite entre 0,9 et 0,7 μ ; dans la même région, la réponse photo-électrique variait en sens inverse. Le seuil d'absorption n'est pas très abrupt, peut-être en raison d'un état cristallin imparfait des films, déposés sur un support froid ; ceux-ci sont d'ailleurs irréguliers en épaisseur. Néanmoins, il y a un accord en ordre de grandeur, entre les seuils optique et photo-électrique.

3. Mesures thermiques.

Les mesures de variation de résistance avec la température ont été effectuées, sous atmosphère d'hydrogène, sur les films précités, et sur des pastilles comprimées dont certaines préfrittées à l'air vers 400° C ; la cuisson des pastilles qui ne les oxyde pas sensiblement quand elle se fait à l'air vers cette température, diminue fortement leur résistance. Le processus de frittage est peut-être facilité ici par la volatilité de P^2Zn^3, les grains se ressoudant partiellement par sublimation dans les interstices de la pastille. Les mesures de résistance ont été faites sans l'aide de sondes, avec plages de contact assez grandes (plusieurs mm²) revêtues d'aquadag ; avec contacts larges, les pastilles présentent une caractéristique oscillographique courant-tension pratiquement ohmique.

Traduites sur le diagramme $\left(\log_{10} R // \frac{1}{T}\right)$ les mesures se répartissent en courbes voisines de lignes

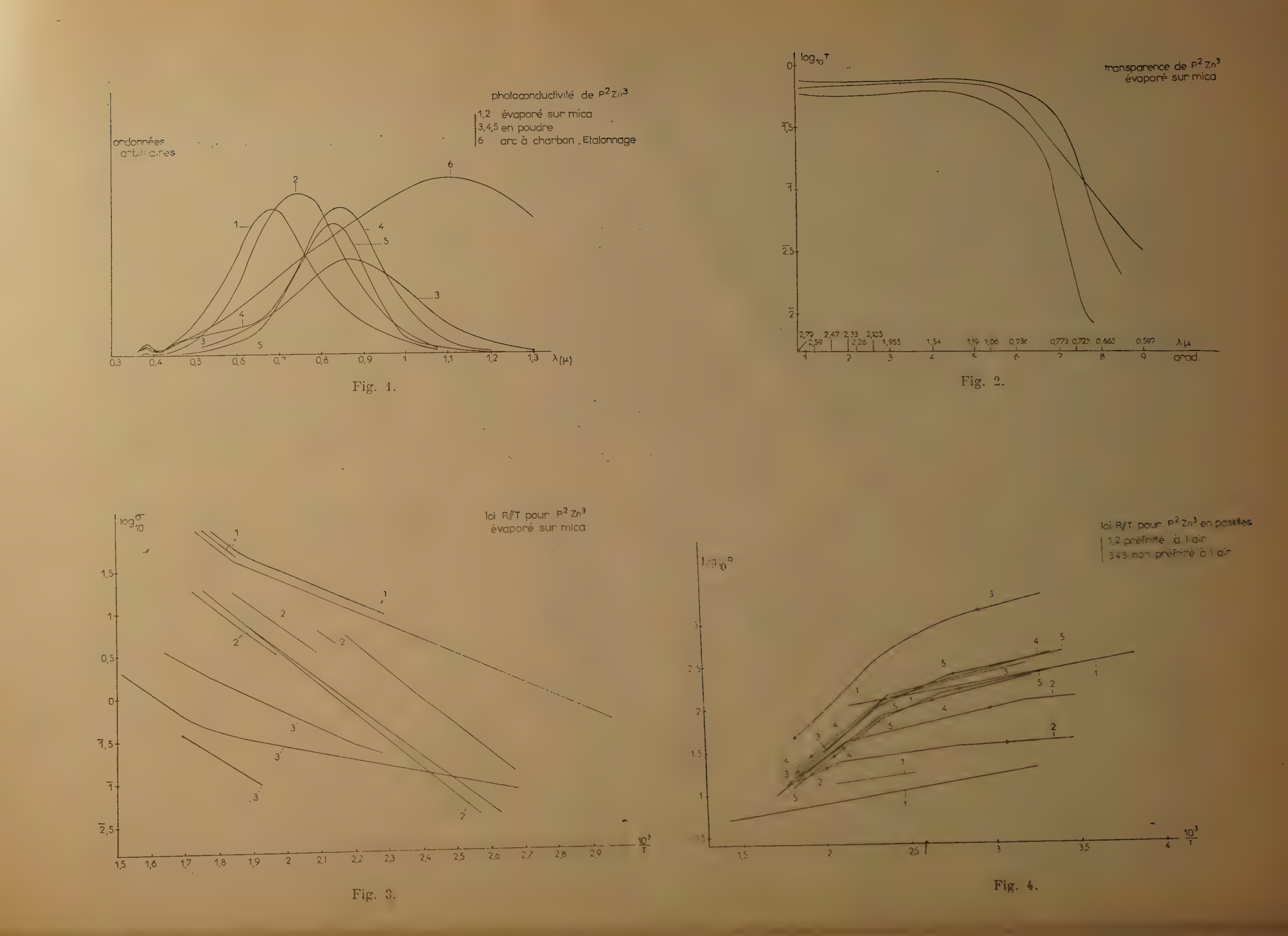


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

brisées, dénotant plusieurs énergies d'activation. On trouve ainsi, pour les films évaporés (au nombre de 3) :

E # 0,32 e.v. ; de 0,66 à 0,72 e.v. ; de 1,16 à 1,36 e.v.

La valeur moyenne pour le troisième cas est de 1,24 e.v. environ. Pour les pastilles, les valeurs sont plus faibles et se répartissent en plusieurs groupes :

E # 0,04 e.v. ; de 0,13 à 0,18 e.v. ; 0,33 e.v. ; de 0,56 à 0,70 e.v. (valeur moyenne : 0,62 e.v.).

On retrouve ainsi des valeurs voisines de celles que donnaient les films, sauf la plus élevée, voisine de 1,24 e.v. qui, par comparaison avec les seuils photo-électrique et optique, peut être attribuée à l'énergie d'activation intrinsèque.

Au cours du chauffage, poussé sur un échantillon jusqu'à 440° C et sur les autres vers 320° C, la pastille se fritte et la résistance finale est plus faible que l'initiale ; mais les courbes de chauffage et refroidissement ont les mêmes pentes sur le diagramme $\left(\log_{10} R // \frac{1}{T}\right)$, il n'y a pas modification importante des impuretés.

4. Effets rectifiants.

L'énergie intrinsèque de P^2Zn^3 semble voisine de celle du silicium, ce qui est favorable *a priori* pour des effets rectifiants. Sur les pastilles frittées, des contacts très légers par pointe métallique, sans que la nature de celle-ci semble influente ont présenté en plusieurs points des caractéristiques courant-tension nettement dissymétriques, le sens favorable (métal $\rightarrow$ P^2Zn^3) correspondant au type *n* ; malheureusement, l'impédance inverse est encore faible (par exemple, 50.000 ohms en moyenne, contre 3.000 en sens direct) ; la tension inverse admissible était limitée à 4 volts environ. L'effet obtenu ici est donc médiocre, mais il sera intéressant de l'étudier sur le phosphure pur en cristaux, ceux-ci obtenus par exemple par sublimation et très supérieurs à une poudre frittée. Les propriétés redresseuses sont à rechercher aussi sur les composés analogues, comme P^2Cd^3, As^2Zn^3, Sb^2Mg^3. L'effet rectifiant indiqué ici a été observé à 50 herz.

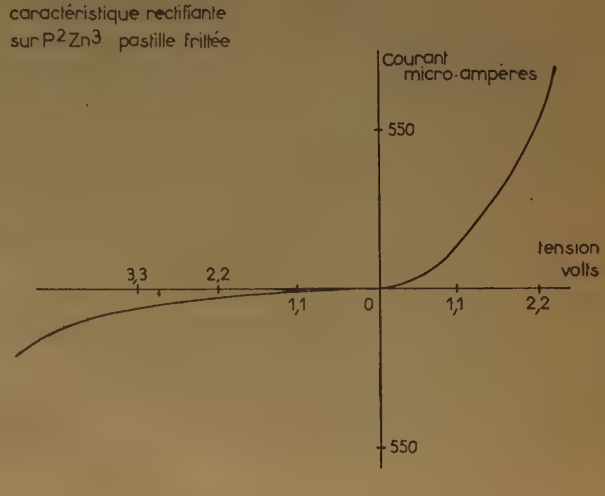


Fig. 5.

Je remercie M. le Professeur ROCARD, Directeur du Laboratoire de Physique de l'E. N. S., et M. le Professeur JOLIBOIS.

BIBLIOGRAPHIE

JOLIBOIS P. — *Thèse*, Paris, 1910.
STACKELBERG V. — *Z. Physik Chemie*, 1935, **B**, 28.
STACKELBERG V. — *Strukturberichte*, 1933-1935, p. 311.
BRAITHWAITE. — *Proc. Phys. Soc.*, G.-B., 1951, **64**.
MOSS. — *Photo-conductivity in the elements.*
MOSS. — *Proc. Phys. Soc.*, G.-B., 1950, **B**, p. 167.
BOLTAKZ et JOUZÉ. — *Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R. Fiz.*, 1952, **16**, n° 2, 155.
MOSS. — *Proc. Phys. Soc.*, G.-B., 1950, **B**, p. 982.

DÉFINITION D'UN INDICE ÉNERGÉTIQUE DE LA RÉGION K DES HYDROCARBURES AROMATIQUES LIÉ A LEUR ACTIVITÉ CANCÉROGÈNE

par Mme Alberte PULLMAN
(Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 12-7-53

SOMMAIRE

Le pouvoir cancérogène des hydrocarbures aromatiques dépourvus de région L défavorable évolue parallèlement à un indice énergétique caractéristique de leur région K défini comme la somme de l'E.O.P. et de l'$(E.P.C.)_{min.}$. La valeur minimum de cet indice nécessaire pour l'apparition de l'activité est de 3,311 β.

Nous avons montré récemment ([1], [2]) que l'activité cancérogène des hydrocarbures aromatiques exempts de région L défavorable pouvait être liée à un indice énergétique de leur région K et avons indiqué en même temps la nécessité d'un indice complexe, consistant en une combinaison de l'énergie d'*ortho*-polarisation de la liaison formant la région K $(E.O.P.)_K$ et de l'énergie de polarisation bes carbones situés à l'extrémité de cette liaison $(E.P.C.)_K$.

La difficulté qui retardait la définition de la *valeur numérique minimum* de l'indice complexe, nécessaire pour l'apparition de l'activité cancérogène, provenait de l'absence de valeurs appropriées pour les E.P.C. ([2]). Celles-ci peuvent en effet être évaluées par deux procédés : 1) le procédé L.C.A.O. rigoureux de WHELAND ([3]) et 2) un procédé d'approximation de DEWAR ([4]). Le second étant beaucoup plus rapide que le premier, on disposait surtout des valeurs obtenues par le procédé de DEWAR. Or, les $(E.O.P.)_K$ ayant été évaluées par la méthode L.C.A.O. rigoureuse, il nous a paru indispensable, pour l'homogénéité de l'indice complexe recherché, de disposer également des $(E.P.C.)_K$ évaluées par la même méthode.

Des calculs que nous venons d'effectuer pour quatorze valeurs des énergies de polarisation des différents carbones dans le benzène, le naphtalène, l'anthracène, le phénanthrène et le benzo-1.2 anthracène montrent que les valeurs obtenues par le procédé L.C.A.O. évoluent parallèlement aux valeurs obtenues par le procédé de DEWAR. Le phénomène est représenté sur la figure 1. Par conséquent, la courbe de cette figure peut servir de courbe étalon pour la conversion des E.P.C. calculées par le procédé de DEWAR en E.P.C. correspondant au procédé de WHELAND. La difficulté liée à l'évaluation des E.P.C. est donc résolue.

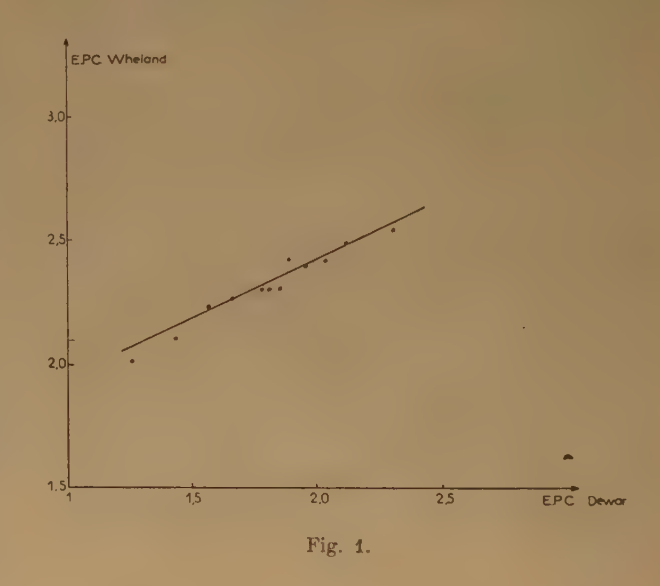


Fig. 1.

L'indice énergétique de la région K auquel nous proposons alors de lier l'activité cancérogène des molécules est la somme de l'E.O.P. de cette région et de la plus faible de ses E.P.C. $[(E.P.C.)_{min.}]$. D'une façon générale, un tel indice doit traduire correctement l'aptitude réactionnelle de cette région aux additions ou adsorptions moléculaires ou encore à la formation d'un complexe moléculaire. L'insuffisance de la seule E.O.P. vient probablement de ce que cette grandeur ne saurait traduire la réactivité d'une liaison que dans *une addition en un temps* ayant lieu simultanément sur ses deux extrémités.

Or, la plupart des additions, même moléculaires, comportent certainement *un mécanisme à deux temps:* leur première étape, l'accrochage du réactif, doit être régie en grande partie par la valeur de la plus faible des énergies de polarisation des carbones formant la région ; la stabilité du complexe ainsi formé et la facilité du deuxième accrochage, terminant l'addition, peuvent être rattachées à la valeur de l'E.O.P. de la région [5].

Le tableau présente la valeur de cet indice complexe pour les cinq hydrocarbures aromatiques cancérogènes exempts de facteurs stériques [1, 2], ainsi que pour les hydrocarbures apparentés non cancérogènes dont l'absence d'activité n'est pas due à la présence d'une région L défavorable. $C_{min.}$ indique le numéro de celui des carbones de la région K dont l'énergie de polarisation est la plus faible. Les énergies sont en β.

On peut se demander si *la condition d'exclusion* rattachée à la région L de ces molécules [1, 2] ne devrait pas s'exprimer également à l'aide d'un indice complexe du type de celui utilisé maintenant pour la région K. En fait, comme nous l'avons déjà signalé [8], les E.P.C. de la région L évoluent très parallèlement à son E.P.P. de sorte que l'introduction d'un indice complexe ne modifierait en rien nos conclusions antérieures. Mais, naturellement, son adoption n'est pas interdite : il apparaît alors que pour que la présence d'une région L n'empêche pas l'existence du pouvoir cancérogène, son indice complexe ne doit pas être inférieur à 5,664 β (c'est la valeur de cet indice dans le dibenzo-1.2-7.8 anthracène).

Signalons pour terminer que l'introduction d'un indice complexe pour la région K — tel qu'il a été défini ici — s'avère particulièrement utile dans l'étude des dérivés substitués des hydrocarbures précédents. En effet, les calculs rigoureux montrent, contrairement aux indications du procédé d'approximation de DEWAR [9], que l'E.O.P. de la région K du benzo-1.2 anthracène croît avec la substitution méthylique. Par conséquent, l'augmentation du pouvoir cancérogène, dans certains de ces dérivés, doit dépendre en premier lieu de la diminution de l'énergie de polarisation de l'un des carbones de cette région.

Molécule	$(E.O.P.)_K$	$C_{min.}$	$(E.P.C._{min.})_K$	E.O.P. + E.P.C.	Activité cancérogène
Triphénylène	1,383	1	2,43	3,813	—
Dibenzo-1.2-3.4 anthracène	1,241	8	2,27	3,511	—
Chrysène	1,121	2	2,26	3,381	—
Benzo-1.2 pyrène	1,08	6	2,29	3,37	—
Picène	1,108	11	2,26	3,368	—
Phénanthrène	1,065	9	2,30	3,365	—
Tribenzo-1.2-3.4-5.6 anthracène	1,061	8	2,27	3,331	—
Pyrène	1,058	1	2,27	3,328	—
Dibenzo-1.2-7.8 anthracène	1,041	4	2,27	3,311	+
Dibenzo-1.2-5.6 anthracène	1,045	3	2,26	3,305	+ +
Dibenzo-1.2-3.4 pyrène	1,016	6	2,22	3,236	+ + +
Benzo-3.4 pyrène	1,032	6 ou 7	2,20	3,232	+ + + +
Anthanthrène	1,033	1	2,17	3,203	—
Dibenzo-3.4-8.9 pyrène	1,075	6	2,10	3,175	+ + + +

On constate que l'évolution du pouvoir cancérogène est parallèle, à la seule exception de l'anthanthrène près, à l'évolution de notre indice complexe. La valeur minimum de l'indice, nécessaire pour l'apparition de l'activité se situe aux environs de 3,311 β. Signalons, d'autre part, que cet indice paraît aussi évoluer parallèlement à l'aptitude de ces hydrocarbures aux additions moléculaires sur la région K, l'ordre des aptitudes croissantes pour l'addition du tétraoxyde d'osmium étant : phénanthrène < benzo-1.2-anthracène < dibenzo-1.2-5.6 anthracène < benzo-3.4 pyrène [6].

Ainsi, cette note complète l'étude de la relation entre la structure électronique et le pouvoir cancérogène des hydrocarbures aromatiques non substitués que nous avons développées dans les références 1, 2 et 8. La théorie est complètement homogène et ne laisse subsister, sur une quarantaine de corps étudiés, qu'une seule exception [7].

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. PULLMAN. — *Compt. Rend.*, 1953, **236**, 2318.
(2) A. PULLMAN. — *Compt. Rend.*, 1953, **236**, 2508.
(3) G. W. WHELAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900.
(4) M. J. S. DEWAR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3357.
(5) Voir à ce sujet, par exemple, la discussion de F. L. J. SIXMA et J. P. WIBAUT (*Rec. Trav. Chim.*, 1952, **71**, 473) sur

le mécanisme de l'ozonisation des hydrocarbures aromatiques et aussi B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson éditeur, Paris 1952 et B. PULLMAN, *Cahiers de Physique*, sous presse.

(6) G. M. BADGER. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 456.

(7) La valeur de l'$(E.O.P.)_K$ de l'anthanthrène indiquée ici diffère de la valeur que nous avons utilisée auparavant [2]. En effet, l'anthanthrène était le seul de tous les composés examinés dont l'énergie a été évaluée primitivement par un procédé d'approximation particulier, différent de celui utilisé pour les autres corps. Etant donné l'importance apparente de ce composé, son énergie a été évaluée maintenant par la méthode L.C.A.O. rigoureuse et c'est la valeur rigoureuse qui figure dans cet article. On s'aperçoit alors que l'anthanthrène constitue déjà une exception même lorsque l'on veut lier le pouvoir cancérogène à la seule $(E.O.P)_K$.

(8) A. PULLMAN. — *Compt. Rend.*, 1953, **237**, 173.

(9) Voir A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER. — *Compt. Rend.*, 1953, **236**, 2067. Le procédé de DEWAR ne doit donc pas être utilisé pour le calcul des E.O.P. (ni peut-être des E.P.P.). En revanche, il constitue une bonne approximation pour l'évaluation des valeurs relatives des E.P.C., tout au moins dans une série de molécules apparentées.

INFLUENCE DE PRESSIONS HYDROSTATIQUES DIVERSES SUR LA PROLIFÉRATION, LA MOBILITÉ ET LA RESPIRATION D'UNE BACTÉRIE : SALMONELLA PARATYPHI C

par PIERRE VIGNAIS, MICHEL MACHEBŒUF et JACQUES BASSET
(Service Chimie Biologique, Institut Pasteur)

Manuscrit reçu le 2-7-53

SOMMAIRE

Nous avons étudié les vitesses de prolifération de bactéries (*Salmonella Paratyphi C*) sous des pressions hydrostatiques ne dépassant pas 500 kg/cm².

Sous des pressions d'ordre plus élevé (2.800 kg/cm² durant cinq minutes par exemple), les bactéries ne prolifèrent plus. Néanmoins, remises à la pression atmosphérique, elles peuvent reprendre leur développement après un temps de latence très long. De plus, des pressions qui inhibent toute prolifération ultérieure à la pression atmosphérique laissent encore aux microbes leur propriété de respiration et de mobilité.

La résistance des bactéries aux pressions hydrostatiques fut étudiée pour le première fois en 1932 par MACHEBŒUF et BASSET ([1], [2]). Ces auteurs montrèrent que des pressions relativement élevées, de plusieurs milliers d'atmosphères, étaient nécessaires pour faire perdre aux bactéries non sporulées tout pouvoir de prolifération (les spores résistaient aux pressions qui furent mises en œuvre).

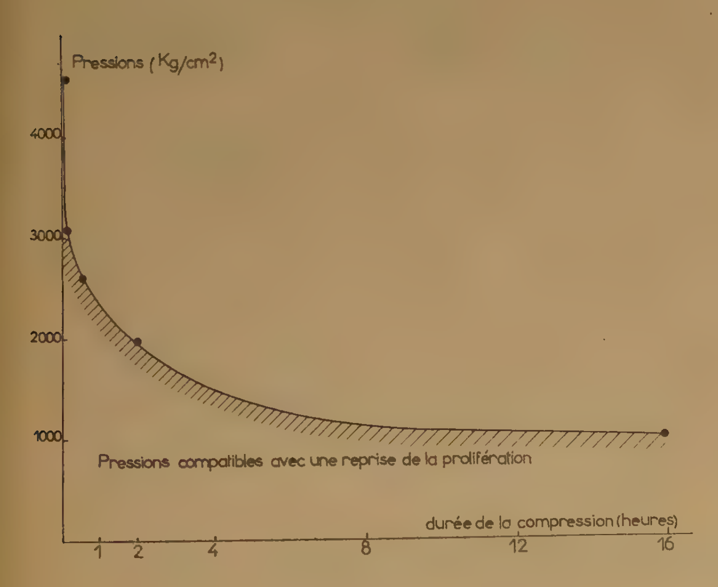


Fig. 1.

Récemment, ZOBELL et OPPENHEIMER ont montré que *Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis ou Escherichia coli* pouvaient se développer sous de basses pressions de l'ordre de 5 à 600 atmosphères ([3], [4], [5]).

Nous avons entrepris une étude systématique des pressions compatibles avec une croissance ou une survie microbienne.

Nos recherches ont été effectuées sur une entérobactériacée : *Salmonella paratyphi C*. Nos méthodes de travail sont identiques à celles décrites dans nos travaux précédents ([6], [7]). La température de culture fut constamment de 37° C. Jusqu'ici, personne n'avait étudié l'influence de la durée de la compression sur la survie des bactéries. Nous avons constaté que les « pressions limites », inhibant tout pouvoir de prolifération, varient en fonction du temps :

Durée d'action de la pression maximum (*)	Valeur de la pression limite
1 à 3 secondes	4.600 kg/cm²
5 minutes	3.100 kg/cm²
30 minutes	2.600 kg/cm²
2 heures	2.000 kg/cm²
16 heures	1.000 kg/cm²

Les pressions inférieures à ces « pressions limites » peuvent être classées en deux catégories :

1) *les basses pressions* jusqu'à 600 kg/cm² sous lesquelles les bactéries parviennent à se diviser ;

2) *les pressions plus élevées* allant jusqu'aux « pressions limites ». Dans ces conditions, les bactéries ne prolifèrent pas ; mais dès qu'elles sont remises à la pression atmosphérique, elles parviennent à se diviser après un temps de latence plus ou moins long.

(*) La montée en pression et la décompression s'effectuent en deux minutes environ pour 2.000/cm², en trois minutes pour 3.000/cm², etc...

1. Pressions compatibles avec la prolifération microbienne.

Nous avons établi les courbes de croissance de *Salmonella paratyphi C* soumis à différentes pressions hydrostatiques : 200 kg/cm², 400 kg/cm² et 500 kg/cm².

Protocole expérimental.

On inocule 10 ml de bouillon nutritif avec 0,5 ml d'une culture de 18 heures (inoculation très massive). On enferme dans un sac de caoutchouc 2 ml de cette suspension que l'on soumet à une certaine pression pendant un temps plus ou moins long. On réalise toute une série d'échantillons semblables ; chacun subira la compression pendant une durée différente. Parallèlement, des essais témoins sont effectués à la pression atmosphérique.

Les mesures de la turbidité permettent d'établir pour chaque pression une courbe de croissance. Nous avons porté, en fonction du temps, le log. de base 2 de la valeur opacimétrique (fig. 2). Ces chiffres représentent en somme le nombre de divisions microbiennes.

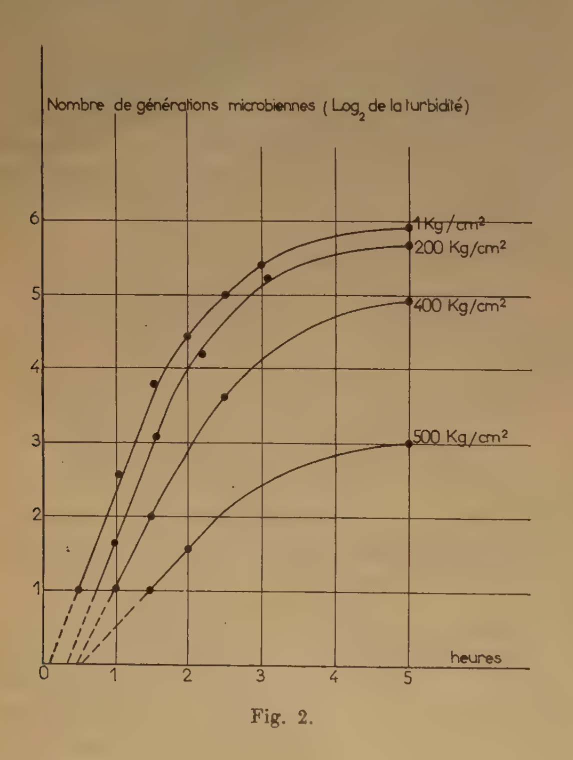


Fig. 2.

L'analyse des courbes de croissance (fig. 2) permet de constater les phénomènes suivants :

1) une augmentation du temps de latence en fonction de la pression (la durée de la latence est obtenue par extrapolation, mais les variations sont cependant significatives : de 5 à 32 minutes lorsque la pression passe de 1 à 500 kilos) ;

2) une durée sensiblement égale des phases exponentielles pour les différentes pressions étudiées (nous avons opéré ici avec des inoculums très abondants ; la phase exponentielle de croissance est donc toujours brève) ;

3) lorsque la pression est seulement 200 kg/cm², on n'observe pas de modification sensible de la vitesse de prolifération. Par contre, le temps de latence présente une modification nette ; la partie linéaire de la courbe semble avoir simplement subi un déplacement parallèle à l'axe des temps. D'autre part, la limite de la prolifération est légèrement inférieure à celle du témoin resté à la pression atmosphérique.

Lorsque la pression est plus élevée, 400 kg/cm² par exemple, l'influence sur la vitesse de prolifération commence à apparaître et l'influence sur la limite est beaucoup plus importante.

Si la pression atteint 500 kg/cm², ces influences sont encore beaucoup plus grandes.

Après cinq heures, les densités microbiennes, dans les différents cas, tendent vers une limite. On peut ainsi apprécier l'importance des développements microbiens respectifs : sous 200 kg/cm², le nombre de divisions est sensiblement le même qu'à la pression atmosphérique ; par contre, sous 500 kg/cm², il est deux fois moins élevé.

Sous 600 kilos et au-delà, jusqu'aux « pressions inhibitrices limites », les bactéries ne se divisent plus ; mais elles peuvent encore se développer normalement après un certain temps de latence si on les remet à la pression atmosphérique. C'est cette étude que nous abordons maintenant.

2. Pressions incompatibles avec la prolifération, mais compatibles avec la survie microbienne.

Le protocole expérimental est analogue à celui décrit ci-dessus. Mais ici, nous soumettons à la pression plusieurs tubes de caoutchouc contenant le bouillon nutritif avec son inoculum. Après un temps déterminé, ces tubes sont retirés de la presse et mis à l'étuve à 37° C. On prélève après des durées variables le contenu de ces tubes et l'on étudie l'augmentation de turbidité en fonction du temps.

Nous avons ainsi construit les courbes de croissance à la pression atmosphérique de Salmonelles qui venaient d'être soumises à 600, 800 et 1.000 kg/cm² pendant trois heures (graphiques 3 et 4).

1) Les durées de phase exponentielle et la croissance évoluent à peu près identiquement dans les différents cas.

2) Le temps de latence augmente proportionnellement à la pression et à la durée de compression.

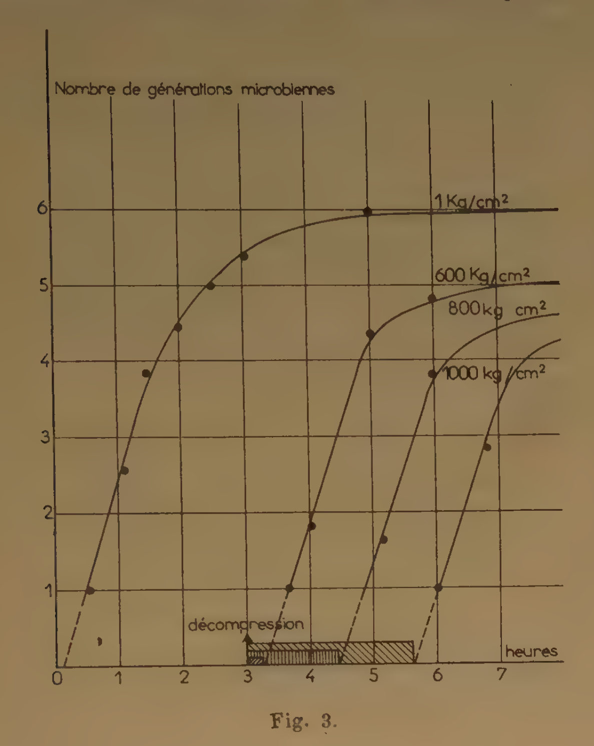


Fig. 3.

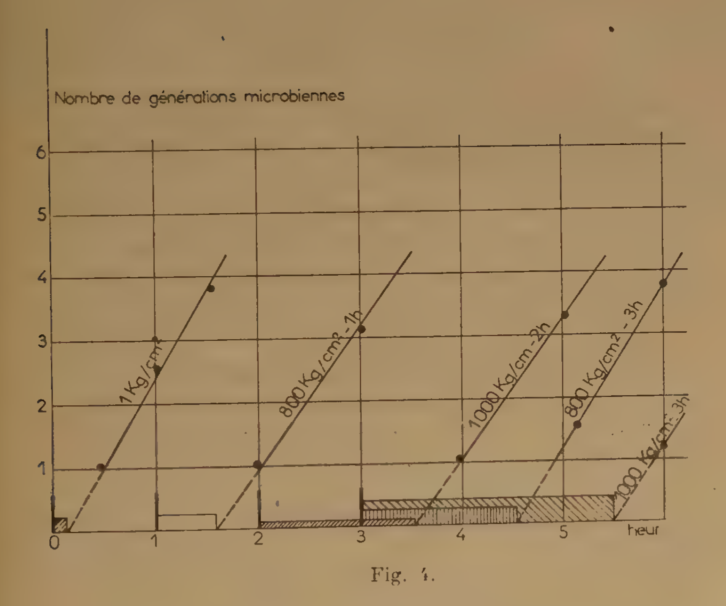


Fig. 4.

Exemple. Après compression à 800 kg/cm² pendant 1 heure, le temps de latence est de 35 minutes ; il s'élève à 95 minutes si la compression a duré pendant trois heures.

Autre exemple. Après compression à 1.000 kg/cm² pendant deux heures, le temps de latence est de 95 minutes. Pour la même pression appliquée pendant trois heures, il est de 150 minutes.

Dans le même ordre d'idée, nous avons opéré à des pressions beaucoup plus élevées : 1.400, 2.600 et 2.800 kg/cm², mais pendant des temps beaucoup plus courts, de cinq minutes environ. Dans ces conditions, le temps de latence est considérable, mais l'évolution de la croissance après le temps de latence reste encore sensiblement la même que pour une culture témoin sous la pression atmosphérique (fig. 5). Les variations des durées de latence sont énormes (de dix minutes à onze heures).

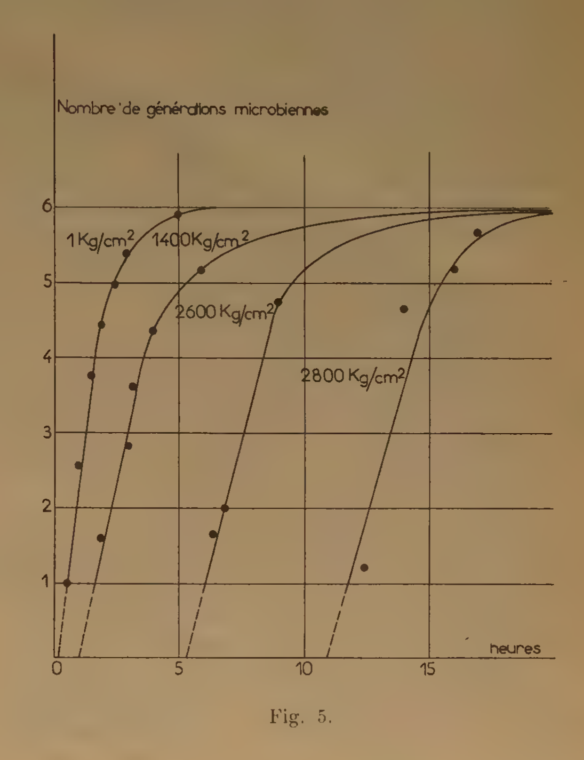


Fig. 5.

En somme, dans ces différents cas apparaît un fait remarquable : l'augmentation du temps de latence pour les bactéries ayant subi une compression. Cette perturbation était-elle en rapport avec une altération plus ou moins profonde de systèmes biochimiques essentiels au sein des bactéries ou bien résultait-elle simplement d'un effet léthal des hautes pressions sur un très fort pourcentage de germes ?

Bien qu'il soit particulièrement difficile d'établir un critère de léthalité microbienne, il semble cependant que la première hypothèse soit la plus vraisemblable.

Nous avons en effet recherché quelles étaient les pressions qui entraînaient la perte de la mobilité chez Salmonella paratyphi C. Nous avons pu ainsi observer un phénomène étonnant : la mobilité persiste après des pressions beaucoup plus élevées que celles qui altèrent les processus de prolifération. *Exemple* : après compression à 5.000 kg/cm² durant cinq minutes, les bactéries gardent leur intégrité morphologique et elles se déplacent toujours normalement. Il n'existe pratiquement pas d'individus immobiles ; or, des bactéries ainsi comprimées ont perdu tout pouvoir de prolifération.

L'appareil flagellaire possède donc une autonomie physiologique parfaite qui ne semble pas touchée par la pression, alors que les processus de prolifération sont totalement inhibés.

La persistance de la mobilité malgré l'action de pressions très élevées est surprenante. Signalons par exemple que *Salmonella paratyphi C* comprimée pendant cinq minutes à 12.000 kg/cm² présente encore une mobilité indiscutable. Il s'agit, il est vrai, de mouvements désordonnés des bactéries qui se tortillent sur place. Ce mouvement est cependant très différent du mouvement brownien et il cesse si l'on fait agir un antiseptique.

Les augmentations de temps de latence, dans les expériences précédentes, sont donc vraisemblablement déterminées par une altération des processus de division plutôt que par un effet léthal atteignant une forte proportion de bactéries.

Fait également curieux, la respiration endogène des Salmonelles persiste à des pressions légèrement supérieures aux « pressions limites » inhibitrices de la prolifération. Nous avons étudié cette consommation d'O_2 chez des Salmonelles non proliférantes qui venaient d'être soumises à des pressions de 3.300, 3.500 et 3.700 kg/cm² durant cinq minutes. Le graphique 6 donne une représentation de la respiration comparativement aux suspensions témoins.

Nous constatons ainsi qu'il est nécessaire de soumettre ces bactéries à des pressions supérieures à 3.500 kg/cm² pour inhiber toute absorption d'O_2. (Rappelons que 3.100 kg/cm² suffisent pour faire perdre totalement la faculté de proliférer.)

En somme, des fonctions essentielles telles que la prolifération, la respiration ou la mobilité sont soumises au contrôle de systèmes biochimiques sensibles à des niveaux de pressions tout à fait différents. Ainsi, nous apparaît l'intérêt des hautes pressions pour dissocier les différents processus biologiques d'une cellule.

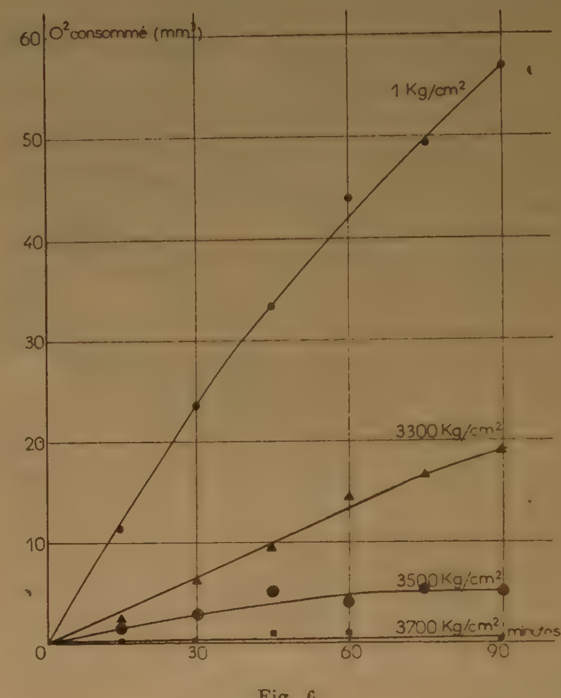


Fig. 6.

Résumé.

1) Lorsque la pression hydrostatique n'est pas trop élevée (jusqu'à 500 kg/cm²), les bactéries peuvent proliférer *(Salmonella paratyphi C)*.

2) Lorsque la pression est un peu plus élevée, mais ne dépasse pas une certaine limite, la prolifération cesse tant que la pression est maintenue, mais la prolifération peut reprendre après décompression (exemple : 2.800 kg/cm² pendant cinq min.).

a) La limite de pression compatible avec une possibilité de reprise de la prolifération est fonction de la durée pendant laquelle cette pression a été maintenue.

b) Les bactéries qui ont subi l'arrêt de prolifération par compression ne prolifèrent pas instantanément lorsque la compression cesse. C'est seulement après un temps de latence parfois très long que la prolifération reprend son cours. La durée de la latence est fonction de la pression qui a été appliquée et de la durée du séjour sous pression.

3) Enfin, lorsque la pression est très élevée, les bactéries ne peuvent plus proliférer lorsqu'on relâche la pression. Cependant, ces bactéries qui ne peuvent plus proliférer sont encore mobiles comme des bactéries normales si la pression n'a pas été exagérément élevée. Elles peuvent même respirer encore de façon évidente. Lorsque l'on effectue des séries d'expériences pour des pressions croissantes, on constate que la respiration est profondément altérée à partir de 3.500 kg/cm² (cinq minutes) tandis que la mobilité paraît demeurer inchangée jusqu'à 5.000 kg/cm² (cinq minutes).

Trois caractères que l'on considère habituellement comme caractéristiques de la vie bactérienne (prolifération, mobilité et respiration) peuvent donc être dissociés par compression.

Nous tenons à remercier G. J. Lepesqueur qui effectua de nombreuses mises en pression au cours des expériences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Basset et M. Machebœuf. — *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **195**, 1431.

(2) J. Basset et M. Machebœuf. — *Ann. Inst. Past.*, 1937, **58**, 58.

(3) C. E. Zobell. — *J. Bact.*, 1949, **57**, 179.

(4) C. E. Zobell et C. H. Oppenheimer. — *J. Bact.*, 1951, **60**, 771.

(5) C. H. Oppenheimer et C. E. Zobell. — *Jour. Mar. Res. U. S. A.*, 1952, **11**, 10.

(6) P. Vignais, E. Barbu, M. Machebœuf et J. Basset. — *Bull. Soc. chim. Bio.*, 1952, **34**, 43.

(7) P. Vignais, E. Barbu, M. Machebœuf et J. Basset. — *Bull. Soc. chim. Bio.*, 1952, **34**, 798.

THÉORIE QUANTIQUE DE LA MOLÉCULE HF

par Daniel KASTLER
Université de Sarrebruck (Sarre)

Manuscrit reçu le 18-6-53

SOMMAIRE

Après un rappel des règles de calcul relatives aux produits antisymétrisés de spinorbitales, on présente le calcul des éléments de matrice de l'énergie pour la molécule HF décrite par une combinaison linéaire des six états $F[C\ 2s)^2 2p_\sigma)^2]$, $F[C 2s)^2\ 2p_\sigma]$ $H[1s]$, $F[C\ 2s)^2]\ H[1s)^2]$, $F[C\ 2p_\sigma)^2 2s]\ H[1s]$, $F[C\ 2s\ 2p_\sigma]\ H[1s)^2]$, $F[C\ 2p_\sigma)^2]\ H[1s)^2]$ où $C = 1s)^2\ 2p\pi)^4$. Les orbitales atomiques utilisées sont l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène et, pour le fluor, les orbitales de Coulson-Duncanson où, à titre de comparaison, des orbitales de Slater orthogonalisées. Le calcul est conduit en orthogonalisant l'orbitale $1s$ de H aux orbitales de l'atome F. Toutes les intégrales nécessaires sont calculées à l'exception de deux intégrales hybrides et de quatre intégrales d'échange qu'on emprunte aux tables de Kotani et Amemiya.

Moyennant un calcul direct de l'énergie de l'état F^-H^+ à l'aide de l'énergie du proton dans le champ de l'ion F^- et de l'affinité électronique de F (calcul rendu nécessaire par le fait que les orbitales atomiques du fluor rendent mal compte de son affinité électronique), on trouve pour la molécule l'énergie de liaison 0,205 U.A. et le moment dipolaire 2,7 Debye. Le pourcentage ionique obtenu est 64 %, l'état F^+H^- est trouvé représenté à 9,3 % (*), l'hybridation jouant un rôle très faible, tant au point de vue de l'énergie qu'à celui du moment dipolaire.

La stabilité du calcul relativement aux orbitales atomiques choisies pour F est discutée.

On donne une discussion de l'importance relative des termes intervenant dans l'énergie de l'état covalent. Les termes dus à la non-orthogonalité des orbitales de F et de l'orbitale de H sont trouvés du même ordre de grandeur que ceux qui restent quand on néglige le chevauchement. Le chevauchement des couches $1s$ des deux atomes, non plus que les échanges multiples, ne peuvent être négligés. L'influence du chevauchement se manifeste surtout sur les termes d'énergie cinétique ; il y a compensation de cette influence entre les divers termes d'énergie potentielle.

La chimie quantique, dans ses développements récents, manifeste une tendance à s'engager dans la voie du calcul effectif des éléments de matrice de l'énergie — calcul que l'on remplaçait jusqu'ici par l'introduction de paramètres semi-empiriques. Un certain nombre de travaux ayant trait à l'évaluation numérique des intégrales nécessaires ont déjà été publiés. Le calcul de certaines molécules a déjà été effectué ou est en cours de réalisation ([1], [5], [6]).

(*) En considérant les états comme représentés proportionnellement au carré de leur coefficient normé dans la fonction d'onde.

Le présent travail a pour but, outre une étude théorique de la molécule HF, de contribuer à répondre à certaines questions de portée générale en chimie quantique, particulièrement dans l'ordre d'idée mentionné plus haut. Nous pensons ici entre autres (les questions suivantes étant d'ailleurs liées les unes aux autres) :

— au rôle des électrons non liants dans la formation de la liaison, qu'ils fassent ou non partie de la couche externe des atomes ;

— aux problèmes posés par la non-orthogonalité des orbitales atomiques appartenant à des atomes différents (importance relative des nombreux termes apparaissant de ce fait dans le calcul de l'énergie, échanges multiples, etc.) ;

— à l'existence éventuelle d'une hybridation dans les atomes où cette hybridation n'est pas nécessaire pour expliquer qualitativement la valence ;

— à l'incidence sur les calculs de molécules du défaut des orbitales atomiques à expliquer les différences d'énergie entre atomes et atomes ionisés ;

— à la stabilité des calculs relativement aux différents choix d'orbitales atomiques (les calculs n'étant praticables que moyennant une forme assez simple de ces dernières).

Il est difficile de se faire une idée sur ces différents points sans calculer effectivement la matrice de l'énergie. Le présent travail comporte l'évaluation numérique des éléments de matrice de l'énergie pour la molécule HF et une discussion des résultats obtenus. Nous ne prétendons évidemment pas donner de réponse générale aux questions mentionnées plus haut, questions qui ne pourront être élucidées que par un nombre important d' « expériences mathématiques ». C'est une telle « expérience mathématique » que nous présentons ici.

PRODUITS ANTISYMÉTRISÉS DE SPINORBITALES NOTATIONS ET RÈGLES DE CALCUL

Nous décrivons, dans ce qui suit, le type général de fonctions d'onde que nous utiliserons pour la description d'un système de n électrons. Les électrons sont numérotés de 1 à n.

Le terme *orbitale* désigne une fonction des coordonnées de translation x, y, z d'*un* électron. L'orbitale a (x_i, y_i, z_i) des coordonnées de i^{eme} électron est désignée par la notation abrégée $a(i)$.

Nous appellerons *spinorbitale* une fonction des coordonnées de translation x, y, z et de la coordonnée de spin s d'un électron. Comme nous négligeons les actions de spin, nous utiliserons comme spinorbitales le produit d'orbitales par l'une des fonctions $\alpha(s)$, $\beta(s)$ décrivant respectivement les états de composante de spin $+\ 1/2$ et $-\ 1/2$, suivant l'axe Oz. La spinorbitale :

$$A(x_1, y_1, z_1, s_1) = a(x_1, y_1, z_1) \cdot \eta(s_1)$$

des coordonnées du i^{eme} électron sera désignée par la notation :

$$A(i) = \underset{\eta}{a(i)}$$

le symbole de la fonction de spin étant placé sous celui de l'orbitale pour condenser l'écriture.

Pour un système de n électrons, nous appellerons *P.A. (produit antisymétrisé de spinorbitales)* la fonction d'onde obtenue par application de l'opérateur antisymétrisant A à un produit :

$$\Pi = A(1)\ B(2)\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ L(n)$$

de n spinorbitales correspondant aux n différents électrons. A est défini par :

$$A = \sum_{\mu=1}^{n!} \delta(P_\mu) \cdot P_\mu \qquad (1)$$

les P_μ étant les différentes permutations des arguments 1, 2 ... n dans Π. $\delta(P_\mu)$ est la parité de la permutation P_μ. Les P.A. satisfont au principe de Pauli : $P_\mu A\Pi = \delta(P_\mu)A\Pi$.

On peut, dans la définition des P.A., remplacer la définition (1) de A par :

$$A = \sum_{\nu=1}^{n!} \delta\ (Q_\nu) \cdot Q_\nu \qquad (2)$$

les Q_ν désignant les différentes permutations des symboles A, B ..., L dans Π. Cette seconde définition de A est moins générale que (1) ; elle n'est applicable que lorsque A agit sur un produit de la forme Π. Elle est plus commode dans les calculs portant sur P.A.

Les différents produits $P_\mu\,\Pi$ et $Q_\nu\,\Pi$ conduisant au signe près au même P.A., on peut sans restriction adopter dans Π l'ordre naturel pour les arguments 1, 2, ..., n et un ordre quelconque pour les symboles A, B, ..., L. Les changements de signe éventuels sont donnés par la formule $AP_\mu\ Q_\nu\Pi = \delta(P_\mu)\ \delta(Q_\nu)A\Pi$.

Nous utiliserons comme fonctions d'onde pour décrire un système de n électrons des combinaisons linéaires de P.A. Les coefficients de ces combinaisons seront déterminés de façon à rendre l'énergie du système minimum.

Les différentes méthodes utilisées en chimie quantique : méthode Heitler-London, méthode de la résonance ionique, méthode M.O.L.C.A.O. et méthode des orbitales semi-localisées ([7], [8]) conduisent toutes à une fonction d'onde de ce type avec certaines restrictions sur les systèmes de coefficients possibles pour les combinaisons linéaires envisagées.

Eléments de matrices entre P.A.

Nous supposons, dans ce qui suit, les différentes spinorbitales normées et mutuellement orthogonales. Cela implique pour les orbitales d'être normées et mutuellement orthogonales lorsque associées à la même fonction de spin. On peut toujours se ramener à ce cas par combinaisons linéaires.

Les opérateurs rencontrés sont l'opérateur unité, les opérateurs du type $F = \sum_{i=1}^{n} f_i$, f_i agissant uniquement sur les coordonnées du i^{eme} électron et les opérateurs du type $G = \sum_{i<j=1}^{n} g_{ij}$, g_{ij} agissant sur les coordonnées des électrons i et j.

Un dénombrement facile utilisant la définition (2) de A et la propriété :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{n\,!}} A\ \Pi \left| \sum \right| \frac{1}{\sqrt{n\,!}} A\ \Pi'\right) = \left(\Pi \left| \sum \right| A\ \Pi'\right)$$

de tout opérateur Σ symétrique par rapport aux n électrons, permet d'exprimer les éléments de matrice $(\Psi|\Psi')$, $(\Psi|F|\Psi')$ et $(\Psi|G|\Psi')$ entre deux P.A. quelconques :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n\,!}} A\ \Pi = \frac{1}{\sqrt{n\,!}} A \cdot A(1) \cdot B(2) \cdot C(3) \ldots\ldots L(n)$$

et :

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{n!}} A\ \Pi' = \frac{1}{\sqrt{n!}} A \cdot A'(1) \cdot B'(2) \cdot C'(3)\ \ldots\ldots\ L'(n)$$

en fonction d'intégrales mono- et biélectroniques.

Adoptant pour ces dernières la notation :

$$\int A^*(i)\ A'(i)\ d\tau_1 = (A\ |\ A')$$

$$\int A^*(i)\ f_1\ A'(i)\ d\tau_1 = (A\ |f|\ A')$$

$$\int A^*(i)\ A'(i)\ g_{ij}\ B^*(j)\ B'(j)\ d\tau_1\ d\tau_j = (AA'\ |g|\ BB')$$

$d\tau_i = dx_i\, dy_i\, dz_i\, ds_i$ indiquant une intégration sur les variables de translation et de spin, nous avons, grâce à l'orthonormalité supposée pour les spinorbitales :

$$(A \mid A') = \begin{cases} 1 \text{ si } A = A' \\ 0 \text{ si } A \neq A' \end{cases}$$

les règles suivantes, données par exemple par Condon et Shortley ([9]), chap. VI (*).

Nous distinguons quatre cas pour l'énoncé de ces règles, suivant que :

a) les deux séries (**) de spinorbitales A, B, C ....., L et A', B', C' ......, L' contiennent moins de $n - 2$ spinorbitales identiques ;

b) le nombre des spinorbitales identiques dans les deux séries est égal à $n - 2$. Dans ce cas, nous supposons les produits Π et Π' écrits de façon que les $n - 2$ premières spinorbitales soient respectivement identiques dans les deux produits :

$$A = A', B = B' \ldots\ldots J = J' \quad K \neq \begin{cases} K' \\ L' \end{cases} \quad L \neq \begin{cases} K' \\ L' \end{cases}$$

c) le nombre des spinorbitales identiques dans les deux séries est égal à $n - 1$. Nous supposons alors Π et Π' écrits de façon que $A = A'$, $B = B'$ ...... $K = K'$, $L \neq L'$ (***) ;

d) les deux séries contiennent les mêmes spinorbitales écrites dans le même ordre (***).

Les éléments de matrice entre Ψ et Ψ' sont alors :

pour l'opérateur unité :

cas *a)*, *b)* et *c)* : $(\Psi \mid \Psi') = 0$

cas *d)* : $(\Psi \mid \Psi') = 1$

pour un opérateur F :

cas *a)* et *b)* : $(\Psi \,|F|\, \Psi') = 0$

cas *c)* : $(\Psi \,|F|\, \Psi') = (L \,|f|\, L')$

cas *d)* : $(\Psi \,|F|\, \Psi) = (A \,|f|\, A) + \ldots$
$\ldots + (B \,|f|\, B) + (C \,|f|\, C) + (L \,|f|\, L)$

pour un opérateur G :

cas *a)* : $(\Psi \,|G|\, \Psi') = 0$

cas *b)* : $(\Psi |G| \Psi') = (KK' | g | LL') - (KL' | g | LK')$

cas *c)* : $(\Psi |G| \Psi') = (AA | g | LL') - (AL' | g | AL) + (BB | g | LL')$
$- (BL' | g | BL) + (CC | g | LL') - (CL' | g | CL) + \ldots$
$\ldots + (JJ | g | LL') - (JL' | g | JL)$

cas *d)* : $(\Psi | G | \Psi) = \Sigma \{ J(A, B) - K(A, B) \}$

où $J(A, B) = (AA|g|BB)$, $K(A, B) = (AB|g|AB)$, le signe Σ indiquant une sommation sur toutes les combinaisons de spinorbitales A, B deux à deux dans la série A, B, C ...... L.

La forme de nos spinorbitales rend immédiate l'intégration sur les variables de spin pour les intégrales mono- et biélectroniques considérées. En adoptant pour l'intégration sur les variables de translation une notation analogue à la notation donnée plus haut, on a pour :

$$A(i) = \underset{\eta}{a(i)} \qquad B(i) = \underset{\xi}{b(i)}$$

$$A'(i) = \underset{\eta}{a'(i)} \qquad B'(i) = \underset{\xi}{b'(i)}$$

$$(A \mid A') = \begin{cases} (a \mid a') \text{ si } \eta = \eta' \\ 0 \quad \text{si } \eta \neq \eta' \end{cases}$$

$$(A \mid f \mid A') = \begin{cases} (a \mid f \mid a') \text{ si } \eta = \eta' \\ 0 \quad \text{si } \eta \neq \eta' \end{cases}$$

$$(AA' \mid g \mid BB') = \begin{cases} (aa' \mid g \mid bb') \text{ si } \eta = \eta', \xi = \xi \\ 0 \quad \text{dans les autres cas.} \end{cases}$$

En particulier, on a :

$$J(A, B) = J(a, b)$$

et :

$$K(A, B) = \begin{cases} K(a, b) \text{ si } \eta = \xi \\ 0 \quad \text{si } \eta \neq \xi \end{cases}$$

Le seul opérateur de type G étant la répulsion interélectronique $\sum_{i<j=1}^{n} \frac{1}{r_{ij}}$, nous noterons de façon abrégée :

$$(ab \mid \frac{1}{r_{ij}} \mid cd) = (ab \mid cd)$$

ORBITALES ATOMIQUES ET HAMILTONIEN DU PROBLÈME HF

Unités.

Le système d'unités utilisé est celui de Hartree caractérisé par $\hbar = e = m = 1$. L'unité de longueur

(*) Nous attirons l'attention sur le fait que notre notation pour les intégrales biélectroniques diffère de celle de Condon et Shortley, étant identique à celle de Roothan ([3]).

(**) Le mot série désigne ici l'ensemble des spinorbitales A, B, C, ..., L indépendamment de leur ordre de rangement dans Π.

(***) Nous avons remarqué plus haut qu'il n'est pas restrictif de donner aux séries considérées un rangement déterminé et avons donné le signe correspondant.

est le rayon de Bohr : $a_0 = 5,29151.10^{-9}$ c.g.s., l'unité d'énergie le double de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène à noyau infiniment lourd, soit : $4,35820.10^{-11}$ c.g.s.

Avec ces unités, l'opérateur d'énergie cinétique pour un électron a pour expression $-\frac{1}{2}\Delta$, l'énergie potentielle d'un électron à distance r d'un noyau de charge Z est $-\frac{Z}{r}$, l'énergie de répulsion de deux électrons i et j distants de r_{ij}, $\frac{1}{r_{ij}}$.

Les valeurs choisies pour les constantes fondamentales sont celles recommandées par Du Mond et Cohen ([10]).

Orbitales atomiques utilisées.

F et H désignant les positions des noyaux de fluor et d'hydrogène, les deux systèmes d'axes utilisés $Fxyz$ et $Hx'y'z'$ sont indiqués par la figure.

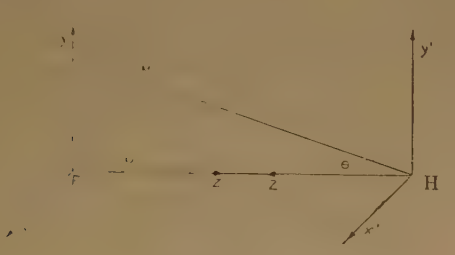


Fig. 1.

La distance internucléaire d'équilibre FH est : $\rho = 1,733154\ a_0$ ([11]).

Les coordonnées sphériques $r, \Theta, \varphi, r', \Theta', \varphi' = \varphi$ sont reliées aux coordonnées cartésiennes correspondantes par les formules habituelles :

$$\begin{cases} z = r\cos\Theta \\ x = r\sin\Theta\cos\varphi \\ y = r\sin\Theta\sin\varphi \end{cases}$$

Les orbitales atomiques « sans nœuds » de Slater ([13]) correspondant aux électrons $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ de l'atome F seront désignées par le symbole correspondant *suivi, entre crochets, par la valeur donnée à la constante d'écran.* Ainsi :

$$\begin{aligned} 1s(a) &= (a^3/\pi)^{1/2}\exp(-ar) \\ 2s(\mu) &= (\mu^5/3\pi)^{1/2}\, r\exp(-\mu r) \\ 2p_x(\nu) &= (\nu^5/\pi)^{1/2}\, r\exp(-\nu r)\sin\Theta\cos\varphi \qquad (3) \\ 2p_y(\nu) &= (\nu^5/\pi)^{1/2}\, r\exp(-\nu r)\sin\Theta\sin\varphi \\ 2p_z(\nu) &= (\nu^5/\pi)^{1/2}\, r\exp(-\nu r)\cos\Theta \end{aligned}$$

Nous utiliserons comme orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ de F et désignerons par les symboles correspondants *pris seuls,* soit les orbitales de Coulson-Duncanson ([12]), soit, à titre de comparaison, des orbitales de Slater orthogonalisées. Dans les deux cas, que nous désignerons respectivement par (I) et (II), il s'agira de combinaisons linéaires de fonctions de la forme (3), données par les formules :

$$\begin{aligned} 1s &= 1s(a) \\ 2s &= N\,[2s(\mu) - K\cdot 1s(b)] \\ 2p_x &= 2p_x(\nu) \\ 2p_y &= 2p_y(\nu) \\ 2p_z &= 2p_z(\nu) \end{aligned}$$

K est une constante choisie de façon à rendre $2s$ et $1s$ orthogonales, N est un facteur de normalisation :

$$K = (3)^{1/2}\, b^{-3/2}\, \mu^{5/2}\,(a+b)^3\,(a+\mu)^{-4}$$

$$1/N^2 = 1 + K^2 - 16(3)^{1/2}\, K b^{3/2}\mu^{5/2}\,(b+\mu)^{-4}$$

Les orbitales considérées sont alors normées et mutuellement orthogonales.

(I) et (II) sont obtenus par les choix suivants des constantes d'écran a, b, μ, ν :

(I) : $a = 8,67$, $b = 8,02$, $\mu = 2,611$, $\nu = 2,55$

(II) : $a = b = 8,67$, $\mu = \nu = 2,6$

On a respectivement :

pour (I) $N = 1,038\ 4883$ $K = 0,241\ 1542$

pour (II) $N = 1,029\ 8481$ $K = 0,239\ 0105$

Il sera commode dans la suite de considérer la fonction :

$$2s' = (\nu^5/3\pi)^{1/2}\, r\exp(-\nu r)$$

correspondant à $l = 0$ avec le même comportement radial que les fonctions $2p$. D'autre part, dans les éléments de matrice où elles sont équivalentes, $2p_x$ et $2p_y$ seront désignées par la notation $2p_\pi$, $2p_z$ étant noté $2p_\sigma$.

L'orbitale atomique $1s$ de l'hydrogène sera désignée par le symbole h. C'est :

$$h(\beta) = (\beta^3/\pi)^{1/2}\exp(-\beta r') \quad \text{avec} \quad \beta = 1$$

Notations relatives à l'hamiltonien.

L'hamiltonien de l'atome F isolé est :

$$H_0 = \sum_{\beta=1}^{9}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{9}{r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{9}\frac{1}{r_{ij}}$$

Nous poserons :

$$V_{e_0} = \sum_{i<j=1}^{9}\frac{1}{r_{ij}}.$$

L'hamiltonien de la molécule HF est :

$$H_m = \frac{9}{\rho} + \sum_{i=1}^{10}\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{9}{r_i} - \frac{1}{r_i'}\right) + \sum_{i<j=1}^{10}\frac{1}{r_{ij}}$$

Nous poserons :

$$V_e = \sum_{i<j=1}^{10} \frac{1}{r_{ij}}$$

L'ATOME F

Nous décrivons l'atome F dans son état fondamental par la fonction d'onde :

$$\psi_p = (9!)^{-1/2} A_0 \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} \cdot \begin{array}{ccc} 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2p_z(9) \\ \alpha & \beta & \alpha \end{array}$$

où A_0 désigne l'opérateur antisymétrisant relatif aux électrons 1, 2, ... 9.

Pour étudier l'influence de l'hybridation *s* — *p* dans la formation de la molécule HF, nous avons à considérer la configuration $1s)^2\ 2p)^6\ 2s$ de F décrite par la fonction d'onde :

$$\psi_s = (9!)^{-1/2} A_0 \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2p_z(3) & 2p_z(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} \cdot \begin{array}{ccc} 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2s(9) \\ \alpha & \beta & \alpha \end{array}$$

Nous décrirons, d'autre part, l'ion F^- par la fonction d'onde :

$$\psi_i = (10!)^{-1/2} A \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array} \cdot \begin{array}{cccc} 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2p_z(9) & 2p_z(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

où *A* désigne l'opérateur antisymétrisant relatif aux électrons 1, 2 ..... 10.

Si E_F, $E_F + \delta$ et E_{F^-} sont les énergies des états Ψ_p, Ψ_s et Ψ_i (δ désignant l' « énergie de promotion » de l'état Ψ_p à l'état Ψ_s), nous avons alors :

$$\begin{aligned} E_{F^-} = {} & 2\left(1s \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \,\middle|\, 1s\right) + 2\left(2s \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \,\middle|\, 2s\right) \\ & + 6\left(2p_\sigma \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \,\middle|\, 2p_\sigma\right) + J(1s, 1s) + J(2s, 2s) \\ & + 3J(2p_\sigma, 2p_\sigma) + 4J(1s, 2s) + 12J(1s, 2p_\sigma) + 12J(2s, 2p_\sigma) \\ & + 12J(2p_\sigma, 2p_\pi) - 2K(1s, 2s) - 6K(1s, 2p_\sigma) - 6K(2s, 2p_\sigma) \\ & - 6K(2p_\sigma, 2p_\pi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_F = {} & E_{F^-} - \left(2p_\sigma \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \,\middle|\, 2p_\sigma\right) - 2J(1s, 2p_\sigma) \\ & - 2J(2s, 2p_\sigma) - 4J(2p_\sigma, 2p_\pi) - J(2p_\sigma, 2p_\sigma) + K(1s, 2p_\sigma) \\ & + K(2s, 2p_\sigma) + 2K(2p_\sigma, 2p_\pi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_F + \delta = {} & E_{F^-} - \left(2s \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \,\middle|\, 2s\right) - 2J(1s, 2s) \\ & - 6J(2s, 2p_\sigma) - J(2s, 2s) + K(1s, 2s) + 3K(2s, 2p_\sigma) \end{aligned}$$

Numériquement, on trouve :

	(I)	(II)
E_F	— 98,954 302	— 98,933 929
E_{F^-}..............	— 98,582 956	— 98,504 905
$E_F - E_{F^-}$.........	— 0,371 346	— 0,429 025
δ	0,987 452	0,986 175

Nous trouvons dans le cas (I) pour l'énergie de l'état fondamental de l'atome F la valeur — 2.692,25 eV (utilisant le facteur de conversion 1 U.A. = 27,207 eV). La valeur expérimentale citée par COULSON et DUNCANSON ([14]) est 2.715,2 eV.

Nous voyons, d'autre part, que l'affinité électronique de F obtenue à l'aide de nos orbitales en négligeant l'énergie de « réorganisation » accompagnant la formation de l'ion F^- a une valeur négative très élevée : $E_F - E_{F^-} = -$ 0,371 346 U.A. dans le cas (I). La valeur qui semble la plus sûre à l'heure actuelle est 0,131 U.A. = 3,564 eV ([15]).

Les orbitales utilisées, qui sont les meilleures orbitales analytiques de forme relativement simple, présentent donc un grave défaut à ce point de vue et on n'obtient qu'une amélioration très insuffisante en tenant compte de la « réorganisation » $F \rightarrow F^-$ par un changement des constantes d'écran.

Dans le chapitre suivant, nous discutons l'incidence de ce défaut des orbitales utilisées sur le calcul de la molécule HF.

LA MOLÉCULE HF

Fonction d'onde utilisée.

Nous décrivons la molécule HF par une combinaison linéaire des P.A. suivants :

$$\Psi_i = (10!)^{-1/2} A \begin{array}{cccccccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) & 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2p_z(9) & 2p_z(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi_{p\alpha} = \frac{(10!)^{-1/2}}{A} A \begin{array}{cccccccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) & 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2p_z(9) & h(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi_j = \frac{(10!)^{-1/2}}{A^2} A \begin{array}{cccccccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) & 2p_y(7) & 2p_y(8) & h(9) & h(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi_{s\alpha} = \frac{(10!)^{-1/2}}{B} A \begin{array}{cccccccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2p_z(3) & 2p_z(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) & 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2s(9) & h(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi_k = \frac{(10!)^{-1/2}}{B^2} A \begin{array}{cccccccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2p_z(3) & 2p_z(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) & 2p_y(7) & 2p_y(8) & h(9) & h(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi_{1\alpha} = \frac{(10!)^{-1/2}}{AB} A \begin{array}{cccccccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2p_z(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) & 2p_y(7) & 2p_y(8) & h(9) & h(10) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$\Psi_{p\beta}$, $\Psi_{s\beta}$ et $\Psi_{1\beta}$ s'obtiennent à partir de $\Psi_{p\alpha}$, $\Psi_{s\alpha}$, $\Psi_{1\alpha}$ par échange des symboles $2p_z$ et h, $2s$ et h, $2s$ et $2p_z$ respectivement.

A, B, A^2, B^2 sont des facteurs de normalisation.

La fonction Ψ_i décrit l'état ionique $F^- H^+$ de la molécule.

Les fonctions $\Psi_{p\alpha}$, $\Psi_{p\beta}$; $\Psi_{s\alpha}$, $\Psi_{s\beta}$ n'entreront en résonance avec Ψ_i que dans les combinaisons symétriques d'espace $\Psi_{p\alpha} + \Psi_{p\beta}$ et $\Psi_{s\alpha} + \Psi_{s\beta}$ qui décrivent respectivement des états de « covalence *p* » et de « covalence *s* ».

Nous désignerons ces fonctions normées par $\Psi_{\bar p}$ et $\Psi_{\bar s}$:

$$\Psi_{\bar p} = \frac{\Psi_{p\alpha} + \Psi_{p\beta}}{\sqrt{2\,[1 + (\Psi_{p\alpha}|\Psi_{p\beta})]}}, \quad \Psi_{\bar s} = \frac{\Psi_{s\alpha} + \Psi_{s\beta}}{\sqrt{2\,[1 + (\Psi_{s\alpha}|\Psi_{s\beta})]}}$$

Nous poserons de même :

$$\Psi_{\bar 1} = \frac{\Psi_{1\alpha} + \Psi_{1\beta}}{\sqrt{2}}$$

La fonction Ψ_j décrit l'état ionique $F^+ H^-$ de la molécule. Les fonctions $\Psi_{\bar 1}$, Ψ_k décrivent des états ioniques F^+H^- correspondant aux configurations $1s)^2\ 2s\ 2p)^5$ et $1s)^2\ 2p)^6$ de F^+.

A priori, on s'attend à voir jouer un rôle prépondérant par les fonctions Ψ_i et $\Psi_{\bar p}$, les seules que considère la méthode de la résonance ionique. Nous incluons $\Psi_{\bar s}$, Ψ_j et Ψ_k dans notre traitement pour englober les cas considérés par la méthode M.O. L.C.A.O. et la méthode des orbitales semi-localisées, avec hybridation s — p éventuelle.

Un P.A. où figure deux fois la même spinorbitale étant nul, nous pouvons, dans les fonctions Ψ considérées, remplacer h par sa composante sur le sous-espace orthogonal aux orbitales déjà occupées et associées à la même fonction de spin que h. C'est ainsi que dans $\Psi_{p\alpha}$, $\Psi_{p\beta}$, Ψ_j, nous pouvons remplacer h par l'orbitale :

$$h - (1s \mid h)1s - (2s \mid h)2s$$

et dans $\Psi_{s\alpha}$, $\Psi_{s\beta}$, Ψ_k, par l'orbitale :

$$h - (1s \mid h)1s - (2p_\sigma \mid h)2p_\sigma$$

Les normes de ces orbitales étant respectivement :

$$1 - (1s \mid h)^2 - (2s \mid h)^2 \quad \text{et} \quad 1 - (1s \mid h)^2 - (2p_\sigma \mid h)^2$$

nous voyons que :

$$A = \sqrt{1 - (1s \mid h)^2 - (2s \mid h)^2}$$

$$B = \sqrt{1 - (1s \mid h)^2 - (2p_\sigma \mid h)^2}$$

nous poserons :

$$a = \frac{h - (1s \mid h)1s - (2s \mid h)2s}{A}$$

$$b = \frac{h - (1s \mid h)1s - (2p_\sigma \mid h)2p_\sigma}{B}$$

Nous pourrions, par l'intermédiaire de a et b, calculer par dénombrement direct les éléments de matrice entre les Ψ, mais il est plus commode de changer la base de notre espace des Ψ en introduisant la fonction :

$$c = \frac{h - (1s \mid h)1s - (2s \mid h)2s - (2p_\sigma \mid h)2p_\sigma}{C}$$

où :

$$C = \sqrt{1 - (1s \mid h)^2 - (2s/h)^2 - (2p_\sigma \mid h)^2}$$

qui forme avec $1s$, $2s$ et $2p_\sigma$ un système d'orbitales orthonormal. Avec ce système d'orbitales, nous formons les P.A. :

$$\begin{array}{lllllll}
\Psi'_1 = (10!)^{-1/2} A & \begin{matrix}1s(1) & 1s(2)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2s(3) & 2s(4)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_x(5) & 2p_x(6)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_y(7) & 2p_y(8)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_z(9) & 2p_z(10)\\ \alpha & \beta\end{matrix} \\
\Psi'_{p\alpha} = (10!)^{-1/2} A & \begin{matrix}1s(1) & 1s(2)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2s(3) & 2s(4)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_x(5) & 2p_x(6)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_y(7) & 2p_y(8)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_z(9) & c(10)\\ \alpha & \beta\end{matrix} \\
\Psi'_j = (10!)^{-1/2} A & \begin{matrix}1s(1) & 1s(2)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2s(3) & 2s(4)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_x(5) & 2p_x(6)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_y(7) & 2p_y(8)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}c(9) & c(10)\\ \alpha & \beta\end{matrix} \\
\Psi'_{s\alpha} = (10!)^{-1/2} A & \begin{matrix}1s(1) & 1s(2)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_z(3) & 2p_z(4)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_x(5) & 2p_x(6)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_y(7) & 2p_y(8)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2s(9) & c(10)\\ \alpha & \beta\end{matrix} \\
\Psi'_k = (10!)^{-1/2} A & \begin{matrix}1s(1) & 1s(2)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_z(3) & 2p_z(4)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_x(5) & 2p_x(6)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_y(7) & 2p_y(8)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}c(9) & c(10)\\ \alpha & \beta\end{matrix} \\
\Psi'_{1\alpha} = (10!)^{-1/2} A & \begin{matrix}1s(1) & 1s(2)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2s(3) & 2p_z(4)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_x(5) & 2p_x(6)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}2p_y(7) & 2p_y(8)\\ \alpha & \beta\end{matrix} & \begin{matrix}c(9) & c(10)\\ \alpha & \beta\end{matrix}
\end{array}$$

$\Psi'_{p\beta}$, $\Psi'_{s\beta}$, $\Psi'_{1\beta}$ s'obtenant en échangeant les symboles $2p_z,h$, $2s,h$ et $2s$, $2p_z$ dans la définition de $\Psi'_{p\alpha}$, $\Psi'_{s\alpha}$ et $\Psi'_{1\alpha}$ respectivement.

Ce nouveau système de P.A. forme évidemment une base de l'espace des Ψ originels puisque :

$$A\ a = C\ c + (2p_\sigma \mid h)\ 2p_\sigma \qquad \text{et :} \qquad B\ b = C\ c + (2s \mid h)\ 2s$$

Eléments de matrice entre Ψ', en fonction d'intégrales mono- et biélectroniques.

Grâce à l'orthonormalité des orbitales, nous nous trouvons maintenant pour calculer les éléments de matrice entre les nouveaux Ψ', dans les conditions d'application des règles énoncées plus haut. V_e et V_{eo} sont des opérateurs de type G, les autres opérateurs rencontrés étant de type F. Nous avons les résultats :

Opérateur unité.

Les nouveaux Ψ forment un système orthonormal, ce qui est un avantage appréciable. Nous posons, par analogie à ce qui a été fait plus haut :

$$\Psi''_{\bar p} = \frac{\Psi''_{p\alpha} + \Psi''_{p\beta}}{\sqrt{2}}, \quad \Psi''_{\bar s} = \frac{\Psi''_{s\alpha} + \Psi''_{s\beta}}{\sqrt{2}}, \quad \Psi''_{\bar l} = \frac{\Psi''_{l\alpha} + \Psi''_{l\beta}}{\sqrt{2}}$$

Les fonctions Ψ'_i, $\Psi'_{\bar p}$, $\Psi'_{\bar s}$, Ψ'_j, $\Psi'_{\bar l}$, Ψ'_k forment alors un système orthonormal et sont toutes symétriques par rapport aux coordonnées d'espace.

Opérateur $\xi = \sum_{i=1}^{10} z_i$

$$(\Psi''_{\bar p}|\xi|\Psi''_{\bar p}) = (\Psi''_{\bar s}|\xi|\Psi''_{\bar s}) = (c|z|c)$$
$$(\Psi''_j|\xi|\Psi''_j) = (\Psi''_k|\xi|\Psi''_k) = (\Psi''_{\bar l}|\xi|\Psi''_{\bar l}) = 2(c|z|c)$$
$$(\Psi'_1|\xi|\Psi''_{\bar p}) = (\Psi''_j|\xi|\Psi''_{\bar p}) = \sqrt{2}\,(2p_\sigma|z|c)$$
$$(\Psi'_1|\xi|\Psi''_{\bar s}) = (\Psi''_k|\xi|\Psi''_{\bar s}) = \sqrt{2}\,(2s|z|c)$$
$$(\Psi''_{\bar p}|\xi|\Psi''_{\bar l}) = -\,(2s|z|c)$$
$$(\Psi''_{\bar s}|\xi|\Psi''_{\bar l}) = -\,(2p_\sigma|z|c)$$
$$(\Psi''_{\bar p}|\xi|\Psi''_{\bar s}) = -\,(2s|z|2p_\sigma)$$
$$(\Psi''_j|\xi|\Psi''_{\bar l}) = (\Psi''_k|\xi|\Psi''_{\bar l}) = \sqrt{2}\,(2s|z|2p_\sigma)$$
$$(\Psi'_1|\xi|\Psi'_1) = (\Psi'_1|\xi|\Psi''_j) = (\Psi'_1|\xi|\Psi''_k) = (\Psi'_1|\xi|\Psi''_{\bar l}) = (\Psi''_{\bar p}|\xi|\Psi''_k) = (\Psi''_j|\xi|\Psi''_{\bar s}) = (\Psi''_j|\xi|\Psi''_k) = 0$$

Matrice de l'opérateur énergie H_m.

Pour présenter les résultats sous forme aussi compacte que possible, nous désignerons par σ et γ les énergies self-consistentes des orbitales $2p_\sigma$ et c dans Ψ'_i et Ψ'_p respectivement :

$$\sigma = \left(2p_\sigma\left|-\frac{1}{2}\Delta - \frac{9}{r} - \frac{1}{r'}\right|2p_\sigma\right) + 2J(1s, 2p_\sigma) + 2J(2s, 2p_\sigma) + 6J(2s', 2p_\sigma) - J(2p_\sigma, 2p_\sigma) - K(1s, 2p_\sigma) - K(2s, 2p_\sigma) - 2K(2p\pi, 2p_\sigma)$$

$$\gamma = \left(c\left|-\frac{1}{2}\Delta - \frac{9}{r} - \frac{1}{r'}\right|c\right) + 2J(1s, c) + 2J(2s, c) + 6J(2s', c) - J(2p_\sigma, c) - K(1s, c) - K(2s, c) - 2K(2p\pi, c)$$

En désignant, d'autre part, par u l'énergie du noyau H dans le champ de l'atome F :

$$u = \frac{Z}{\rho} + \left(\psi_p\left| -\sum_{i=1}^{9}\frac{1}{r'_i}\right|\psi_p\right)$$

nous avons les formules (*) :

$$(\Psi'_1|H_m|\Psi'_1) = E_F + u + \sigma$$
$$(\Psi''_{\bar p}|H_m|\Psi''_{\bar p}) = E_F + u + \gamma + K(2p_\sigma, c)$$
$$(\Psi''_j|H_m|\Psi''_j) = (\Psi''_{\bar p}|H_m|\Psi''_{\bar p}) - K(2p_\sigma, c) + \gamma - \sigma + J(2p_\sigma, 2p_\sigma) - 2J(2p_\sigma, c) + J(c, c)$$

$$(\Psi''_{\bar s}|H_m|\Psi''_{\bar s}) = (\Psi''_{\bar p}|H_m|\Psi''_{\bar p}) + \delta + \left(2p_\sigma\left|-\frac{1}{r'}\right|2p_\sigma\right) - \left(2s\left|-\frac{1}{r'}\right|2s\right) + J(2p_\sigma, c) - J(2s, c) - 2K(2p_\sigma, c) + 2K(2s, c)$$

$$(\Psi''_k|H_m|\Psi''_k) = 2(\Psi''_{\bar s}|H_m|\Psi''_{\bar s}) - 2K(2s, c) - (\Psi'_1|H_m|\Psi'_1) + J(2s, 2s) - 2J(2s, c) + J(c, c)$$

$$(\Psi''_{\bar l}|H_m|\Psi''_{\bar l}) = \tfrac{1}{2}\left\{(\Psi''_j|H_m|\Psi''_j) + (\Psi''_k|H_m|\Psi''_k) + 2J(2s, 2p_\sigma) + 2K(2s, 2p_\sigma) - J(2s, 2s) - J(2p_\sigma, 2p_\sigma)\right\}$$

$$(\Psi'_1|H_m|\Psi''_{\bar p}) = \sqrt{2}\left[\left(2p_\sigma\left|-\frac{1}{2}\Delta - \frac{9}{r} - \frac{1}{r'}\right|c\right) + 2(1s\,1s|2p_\sigma c) + 2(2s\,2s|2p_\sigma c) + 6(2s'\,2s'|2p_\sigma c) - (2p_\sigma 2p_\sigma|2p_\sigma c) - (1s\,2p_\sigma|1s\,c) - (2s\,2p_\sigma|2s\,c) - 2(2p\pi\,2p\pi|2p\pi\,c)\right]$$

$$(\Psi'_1|H_m|\Psi''_{\bar s}) = \sqrt{2}\left[\left(2s\left|-\frac{1}{2}\Delta - \frac{9}{r} - \frac{1}{r'}\right|c\right) + 2(1s\,1s|2s\,c) + 6(2s'\,2s'|2s\,c) + (2s\,2s|2s\,c) - (1s\,2s|1s\,c) - (2p_\sigma\,2s|2p_\sigma\,c) - 2(2p\pi\,2s|2p\pi\,c)\right]$$

$$(\Psi'_1|H_m|\Psi''_j) = K(2p_\sigma, c)$$
$$(\Psi'_1|H_m|\Psi''_k) = K(2s, c)$$
$$(\Psi'_1|H_m|\Psi''_{\bar l}) = -\sqrt{2}\,(2s\,c|2p_\sigma\,c)$$
$$(\Psi''_j|H_m|\Psi''_{\bar p}) = (\Psi'_1|H_m|\Psi''_{\bar p}) + \sqrt{2}\,[(cc|c\,2p_\sigma) - (2p_\sigma\,2p_\sigma|2p_\sigma\,c)]$$
$$(\Psi''_k|H_m|\Psi''_{\bar s}) = (\Psi'_1|H_m|\Psi''_{\bar s}) + \sqrt{2}\,[(cc|c\,2s) - (2s\,2s|2s\,c)]$$
$$(\Psi''_{\bar p}|H_m|\Psi''_{\bar s}) = -\left(2s\left|-\frac{1}{2}\Delta - \frac{9}{r} - \frac{1}{r'}\right|2p_\sigma\right) + 2(2s\,c|2p_\sigma\,c) - (2s\,2p_\sigma|cc)$$
$$(\Psi''_j|H_m|\Psi''_{\bar s}) = -\sqrt{2}\,(2s\,2p_\sigma|2p_\sigma\,c)$$
$$(\Psi''_k|H_m|\Psi''_{\bar p}) = -\sqrt{2}\,(2p_\sigma\,2s|2s\,c)$$
$$(\Psi''_j|H_m|\Psi''_k) = K(2s, 2p_\sigma)$$

(*) Rappelons que E_F désigne l'énergie de l'atome F dans l'état ψ_p et δ l'énergie de « promotion » de l'état ψ_p à l'état ψ_s.

$$(\Psi''_{\bar s}|H_m|\Psi'_i) = -\Big[\Big(2s\,\Big|-\frac{1}{2}\Delta-\frac{9}{r}-\frac{1}{r'}\Big|\,c\Big) + 2(1s\ 1s\,|\,2s\ c) + (2s\ 2s\,|\,2s\ c) + 6(2s'\ 2s'\,|\,2s\ c) + (cc\,|\,c\ 2s) - (2p_\sigma\ 2p_\sigma\,|\,2s\ c) - (1s\ 2s\,|\,1s\ c) - 2(2s\ 2p_\sigma\,|\,2p_\sigma\ c) - 2(2p\pi\ 2s\,|\,2p\pi\ c)\Big]$$

$$(\Psi''_{\bar s}|H_m|\Psi''_{\Gamma}) = -\Big[\Big(2p_\sigma\,\Big|-\frac{1}{2}\Delta-\frac{9}{r}-\frac{1}{r'}\Big|\,c\Big) + 2(1s\ 1s\,|\,2p_\sigma\ c) + (2s\ 2s\,|\,2p_\sigma\ c) + 6(2s'\ 2s'\,|\,2p_\sigma\ c) + (cc\,|\,c\ 2p_\sigma) - (2p_\sigma\ 2p_\sigma\,|\,2p_\sigma\ c) - (1s\ 2p_\sigma\,|\,1s\ c) - 2(2s\ 2p_\sigma\,|\,2s\ c) - (2p\pi\ 2p_\sigma\,|\,2p\pi\ c)\Big]$$

$$(\Psi''_j|H_m|\Psi''_{\Gamma}) = (\Psi''_k|H_m|\Psi''_{\Gamma}) = \sqrt{2}\Big[\Big(2s\,\Big|-\frac{1}{r'}\Big|\,2p_\sigma\Big) + 2(2s\ 2p_\sigma\,|\,cc) - (2s\ c\,|\,2p_\sigma\ c)\Big]$$

RÉSULTATS NUMÉRIQUES

Nous donnons dans l'appendice les valeurs numériques des diverses intégrales portant sur les orbitales $1s$, $2s$, $2p_\sigma$, $2p_\pi$, h. Les intégrales formées de façon analogue avec $1s$, $2s$, $2p_\sigma$, $2p_\pi$ et :

$$c = \frac{h-(1s|h)1s-(2s|h)2s-(2p|h)2p}{C}$$

où :

$$C = \sqrt{1-(1s\,|\,h)^2-(2s\,|\,h)^2-(2p\,|\,h)^2}$$

en sont des combinaisons linéaires évidentes.

Nous donnons ci-dessous les intégrales intervenant dans les formules écrites plus haut qui ne se trouvent pas dans les tables de l'appendice. Les cas (I) et (II) correspondent aux deux choix décrits pour les orbitales atomiques de F.

	(I)	(II)
$\frac{1}{C}$	1,213 090 5	1,208 521 3
$\left(2s\,\middle|-\frac{1}{2}\Delta-\frac{9}{r}-\frac{1}{r'}\middle|\,c\right)$	0,756 583	0,769 481
$\left(2p_\sigma\,\middle|-\frac{1}{2}\Delta-\frac{9}{r}-\frac{1}{r'}\middle|\,c\right)$	0,599 731	0,585 089
$\left(c\,\middle|-\frac{1}{2}\Delta-\frac{9}{r}-\frac{1}{r'}\middle|\,c\right)$	— 4,441 146	— 4,450 620
$J(1s, c)$	0,531 348	0,534 079
$J(2s, c)$	0,466 771	0,467 379
$J(2s', c)$	0,467 881	0,469 523
$J(2p_\sigma, c)$	0,490 920	0,492 018
$(2s\ 2p_\sigma\,|\,cc)$	0,091 759	0,091 631
$K(1s, c)$	0,011 029	0,012 260
$K(2s, c)$	0,027 381	0,027 740
$K(2p_\sigma, c)$	0,035 559	0,034 016
$K(2p_\pi, c)$	0,011 344	0,011 472
$(2s\ c\,|\,2p_\pi c)$	0,027 508	0,027 436

	(I)	(II)
$(1s\ 1s\,|\,2s\ c)$	— 0,195 375	— 0,203 140
$(2s\ 2s\,|\,2s\ c)$	— 0,087 779	— 0,089 269
$(2s'\ 2s'\,|\,2s\ c)$	— 0,089 431	— 0,092 387
$(2p_\sigma\ 2p_\sigma\,|\,2s\ c)$	— 0,080 588	— 0,083 691
$(1s\ 1s\,|\,2p_\sigma\ c)$	— 0,180 503	— 0,180 170
$(2s\ 2s\,|\,2p_\sigma\ c)$	— 0,083 818	— 0,082 681
$(2s'\ 2s'\,|\,2p_\sigma\ c)$	— 0,086 198	— 0,086 567
$(2p_\sigma\ 2p_\sigma\,|\,2p_\sigma\ c)$	— 0,091 372	— 0,091 926
$(1s\ 2s\,|\,1s\ c)$	— 0,024 530	— 0,027 499
$(2p_\sigma\ 2s\,|\,2p_\sigma\ c)$	— 0,001 245	— 0,003 307
$(2p\pi\ 2s\,|\,2p\pi\ c)$	— 0,033 081	— 0,034 224
$(1s\ 2p_\sigma\,|\,1s\ c)$	— 0,009 496	— 0,009 841
$(2s\ 2p_\sigma\,|\,2s\ c)$	— 0,020 215	— 0,018 870
$(2p\pi\ 2p_\sigma\,|\,2p\pi\ c)$	— 0,008 289	— 0,008 272
$(c\,c\,|\,c\ 2s)$	0,003 749	0,004 933
$(c\,c\,|\,c\ 2p_\sigma)$	0,028 334	0,026 822
$J(c, c)$	0,606 504	0,608 480
$(c\,|\,z\,|\,c)$	1,978 75	1,979 15
$(2s\,|\,z\,|\,c)$	0,102 67	0,113 12
$(2p_\sigma\,|\,z\,|\,c)$	0,284 13	0,265 61

Matrice de l'opérateur énergie H_m.

On a pour u, σ, γ, δ les valeurs :

	(I)	(II)
u	0,110 462	0,105 634
σ	— 0,279 391	— 0,220 143
γ	— 0,189 643	— 0,185 528
δ	0,987 452	0,986 175

Les formules écrites permettent alors de calculer la matrice de l'énergie H_m que nous reproduisons ci-dessous. Nous avons adopté comme origine des énergies la somme $E_F + E_H$ des énergies des états fondamentaux des atomes séparés F et H.

	Ψ'_i	$\Psi''_{\bar p}$	Ψ''_j	$\Psi''_{\bar s}$	Ψ''_{Γ}	Ψ''_k
Ψ'_i	0,3311	—0,4362	0,0351	—0,2356	—0,0389	0,0274
	0,3855	—0,4566	0,0340	—0,2562	—0,0388	0,0277
$\Psi''_{\bar p}$		0,4560	—0,2669	0,1438	0,0810	0,0286
		0,4541	—0,2886	0,1420	0,0892	0,0267
Ψ''_j			1,1333	0,0018	—0,0347	0,1982
			1,0968	0,0047	—0,0324	0,1994
$\Psi''_{\bar s}$				1,3740	0,1761	—0,1062
				1,3758	0,1945	—0,1229
Ψ''_{Γ}					2,2020	—0,0347
					2,1605	—0,0324
Ψ''_k						2,9489
						2,9022

Les symboles écrits en marge indiquent l'ordre de rangement des éléments de la matrice. Les éléments de matrice correspondant au cas (II) ont été écrits en dessous de ceux correspondant au cas (I).

Matrice de l'opérateur $\xi = \sum_{i=1}^{10} z_i$

Les formules données plus haut conduisent aux valeurs numériques :

	Ψ_i	$\Psi'_{\bar{p}}$	Ψ'_j	$\Psi'_{\bar{\zeta}}$	Ψ'_{Γ}	Ψ'_k
Ψ_i	0	0,4018	0	0,1452	0	0
	0	0,3756	0	0,1600	0	0
$\Psi'_{\bar{p}}$		1,9787	0,4018	— 0,5663	— 0,1027	0
		1,9791	0,3756	— 0,5597	— 0,1131	0
Ψ'_j			3,9575	0	0,8009	0
			3,9583	0	0,7915	0
$\Psi'_{\bar{\zeta}}$				1,9787	— 0,2841	0,1452
				1,9791	— 0,2656	0,1600
Ψ'_{Γ}					3,9575	0,8009
					3,9383	0,7915
Ψ'_k						3,9575
						3,9583

Pour un état représenté par la fonction d'onde Ψ, le moment dipolaire de la molécule HF mesuré de F vers H est alors donné en unités $e.a_0$ par la formule :

$$\mu = \rho - \left(\Psi \,\middle|\, \sum_{i=1}^{10} z_i \,\middle|\, \Psi\right)$$

L'unité $e.a_0$ (charge élémentaire × rayon de Bohr) vaut 2,5410 Debye.

Résultats obtenus sans correction de l'énergie de l'état Ψ_i.

Nous avons montré précédemment que les fonctions d'onde utilisées comme orbitales atomiques de F — celles de notre cas (I) sont les meilleures fonctions d'onde analytiques de forme simple — rendent un compte très mauvais de l'affinité électronique de F. L'amélioration obtenue, en tenant compte par une variation de la constante d'écran de la « réorganisation » accompagnant la formation de l'ion F^-, est insuffisante. Il nous faut donc introduire la vraie valeur de l'énergie de l'état ionique F^-H^+ en utilisant dans notre calcul, à titre de paramètres empiriques (ou calculés), l'affinité électronique de F et l'énergie du proton en présence de l'ion F^-.

Nous donnons néanmoins ci-dessous les résultats obtenus en utilisant la matrice de H_m sans correction pour montrer que le défaut envisagé de nos orbitales atomiques n'est pas compensé par la considération de plusieurs configurations électroniques de la molécule.

En prenant simplement une combinaison linéaire des états Ψ_i et $\Psi'_{\bar{p}}$, nous obtenons :

— *dans le cas (I) :*

l'énergie de liaison E = 0,0471 U.A. ;
le moment dipolaire μ = 0,4862 $e.a_0$ = 1,236 Debye ;
la fonction d'onde :

$$\Psi = 0{,}7555\ \Psi_i + 0{,}6551\ \Psi'_{\bar{p}}$$
$$= 0{,}4102\ \Psi_i + 0{,}7405\ \Psi_{\bar{p}}$$

dans le cas (II) :

$$E = 0{,}0380 \text{ U.A.}$$
$$\mu = 0{,}4432\ e.a_0 = 1{,}126 \text{ Debye.}$$
$$\Psi = 0{,}7331\ \Psi_i + 0{,}6801\ \Psi'_{\bar{p}}$$
$$= 0{,}3857\ \Psi_i + 0{,}7637\ \Psi_{\bar{p}}$$

Ces résultats comparés avec les valeurs expérimentales :

$$E = 0{,}2440\ (^{11})\ \text{U.A.}$$
$$\mu = 1{,}91\ \text{Debye}\ (^{16})$$

donnent un pourcentage ionique trop peu élevé (36 %), correspondant a un moment dipolaire trop faible. Ceci est dû à la valeur trop élevée de $(\Psi_i \mid H_m \mid \Psi_i)$ discutée précédemment. L'énergie de liaison trouvée est beaucoup trop faible pour la même raison.

Ces résultats ne sont guère améliorés par l'inclusion de termes en Ψ'_j, $\Psi'_{\bar{\zeta}}$, Ψ'_{Γ}, Ψ'_k. En prenant une combinaison linéaire des six états Ψ_i, $\Psi'_{\bar{p}}$, Ψ'_j, $\Psi'_{\bar{\zeta}}$, Ψ'_{Γ}, Ψ'_k, nous obtenons dans le cas (I) :

$$E = 0{,}0719 \text{ U.A.}$$
$$\mu = 0{,}3645\ e.a_0 = 0{,}9261 \text{ Debye}$$
$$\Psi = 0{,}7366\ \Psi'_i + 0{,}6615\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}1278\ \Psi'_j + 0{,}0543\ \Psi'_{\bar{\zeta}} - 0{,}0135\ \Psi'_{\Gamma} - 0{,}0196\ \Psi'_k$$
$$= 0{,}3593\ \Psi_i + 0{,}6617\ \Psi_{\bar{p}} + 0{,}1455\ \Psi_j + 0{,}0835\ \Psi_{\bar{\zeta}} - 0{,}0199\ \Psi_{\Gamma} - 0{,}0260\ \Psi_k$$

Théorie avec correction de l'énergie de l'état Ψ_i.

L'énergie de l'état F^-H^+, comptée à partir de la somme des énergies E_F et E_H des états fondamentaux des atomes F et H est égale à :

$$-a + v - E_H$$

a représentant l'affinité électronique du fluor et v l'énergie d'une charge e située à distance ρ du noyau d'un ion F^-.

La valeur de a qui semble actuellement la plus sûre est 82,4 kcal./mole, soit 0,1310 U.A. [15].

La valeur de v interpolée dans les tables de Hartree est — 0,4703 U.A. [17].

L'énergie de l'état F^-H^+ est alors — 0,1013 U.A. au lieu de 0,3311 U.A. et 0,3855 U.A. que donne Ψ_i respectivement dans les cas (I) et (II).

Pour établir les valeurs que prennent les éléments de matrice de H_m entre Ψ' lorsqu'on donne à $(\Psi_i|H_m|\Psi_i)$ la valeur — 0,1013, les autres éléments de matrice de H_m entre Ψ restant inchangés, nous utilisons les relations donnant les Ψ' en fonction des Ψ :

$$\Psi''_{\bar{p}} = \frac{A}{C}\sqrt{1+\frac{(2p_\sigma\,|\,h)^2}{A^2}}\,\Psi'_{\bar{p}} - \sqrt{2}\,\frac{(2p_\sigma\,|\,h)}{C}\,\Psi'_i$$

$$\Psi''_j = \frac{A^2}{C^2}\Psi'_j - \frac{\sqrt{2}\,A(2p_\sigma\,|\,h)}{C^2}\sqrt{1+\frac{(2p_\sigma\,|\,h)^2}{A^2}}\,\Psi'_{\bar{p}} + \frac{(2p_\sigma\,|\,h)^2}{C^2}\,\Psi'_i$$

$$\Psi''_{\bar{s}} = \frac{B}{C}\sqrt{1+\frac{(2s\,|\,h)^2}{B^2}}\,\Psi'_{\bar{s}} - \sqrt{2}\,\frac{(2s\,|\,h)}{C}\,\Psi'_i$$

$$\Psi''_k = \frac{B^2}{C^2}\Psi'_k - \frac{\sqrt{2}\,B(2s\,|\,h)}{C^2}\sqrt{1+\frac{(2s\,|\,h)^2}{B^2}}\,\Psi'_{\bar{s}} + \frac{(2s\,|\,h)^2}{C^2}\,\Psi'_i$$

$$\Psi''_{\bar{\imath}} = \frac{1}{C^2}\Psi'_{\bar{\imath}} + \frac{(2s\,|\,h)}{C^2}\sqrt{1+\frac{(2p_\sigma\,|\,h)^2}{A^2}}\,\Psi'_{\bar{p}} + \frac{(2p_\sigma\,|\,h)}{C^2}\sqrt{1+\frac{(2s\,|\,h)^2}{B^2}}\,\Psi'_{\bar{s}} + \frac{\sqrt{2}\,(2s\,|\,h)(2p_\sigma\,|\,h)}{C^2}\,\Psi'_i$$

Numériquement :

— dans le cas (I) :

$\Psi''_{\bar{p}} = 1{,}1304\ \Psi'_{\bar{p}} - 0{,}5271\ \Psi'_i$
$\Psi''_j = 1{,}1389\ \Psi'_j - 0{,}5958\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}1389\ \Psi'_i$
$\Psi''_{\bar{s}} = 1{,}2870\ \Psi'_{\bar{s}} - 0{,}8102\ \Psi'_i$
$\Psi''_k = 1{,}3282\ \Psi'_k - 1{,}0428\ \Psi'_{\bar{s}} + 0{,}3282\ \Psi'_i$
$\Psi''_{\bar{\imath}} = 1{,}4716\ \Psi'_{\bar{\imath}} + 0{,}7361\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}5049\ \Psi'_{\bar{s}} - 0{,}3020\ \Psi'_i$

— dans le cas (II) :

$\Psi''_{\bar{p}} = 1{,}1229\ \Psi'_{\bar{p}} - 0{,}5108\ \Psi'_i$
$\Psi''_j = 1{,}1305\ \Psi'_j - 0{,}5736\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}1305\ \Psi'_i$
$\Psi''_{\bar{s}} = 1{,}2850\ \Psi'_{\bar{s}} - 0{,}8070\ \Psi'_i$
$\Psi''_k = 1{,}3256\ \Psi'_k - 1{,}0370\ \Psi'_{\bar{s}} + 0{,}3256\ \Psi'_i$
$\Psi''_{\bar{\imath}} = 1{,}4605\ \Psi'_{\bar{\imath}} + 0{,}7283\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}4872\ \Psi'_{\bar{s}} - 0{,}2915\ \Psi'_i$

La matrice de H_m corrigée est alors :

	Ψ'_i	$\Psi''_{\bar{p}}$	Ψ''_j	$\Psi''_{\bar{s}}$	$\Psi''_{\bar{\imath}}$	Ψ''_k
Ψ'_i	— 0,1013	— 0,2083	— 0,0249	0,1147	0,0917	— 0,1145
	— 0,1013	— 0,2079	— 0,0295	0,1367	0,1031	— 0,1308
$\Psi''_{\bar{p}}$		0,3358	— 0,2353	— 0,0408	0,0122	0,1034
		0,3271	— 0,2562	— 0,0587	0,0167	0,1077
Ψ''_j			1,1250	0,0504	— 0,0166	0,1785
			1,0885	0,0559	— 0,0139	0,1787
$\Psi''_{\bar{s}}$				1,0901	0,0703	0,0088
				1,0588	0,0800	0,0050
$\Psi''_{\bar{\imath}}$					2,1626	0,0082
					2,1191	0,0138
Ψ''_k						2,9023
						2,8506

Résultats.

En prenant simplement une combinaison linéaire des états Ψ_i et $\Psi'_{\bar{p}}$ (méthode de la résonance ionique), nous obtenons :

— dans le cas (I) :

E = 0,1847 U.A.
μ = 1,183 $e.a_0$ = 3,006 Debye
$\Psi = 0{,}9284\ \Psi_i + 0{,}3715\ \Psi'_{\bar{p}}$
$= 0{,}7326\ \Psi_i + 0{,}4199\ \Psi_{\bar{p}}$

— dans le cas (II) :

E = 0,1856 U.A.
μ = 1,192 $e.a_0$ = 3,029 Debye
$\Psi = 0{,}9267\ \Psi_i + 0{,}3758\ \Psi'_{\bar{p}}$
$= 0{,}7347\ \Psi_i + 0{,}4220\ \Psi_{\bar{p}}$

L'énergie de liaison calculée est 76 % de l'énergie mesurée. Ce résultat est assez satisfaisant si l'on songe que notre traitement néglige les effets de polarisation des électrons non liants. C'est sans doute en partie pour cette dernière raison que le moment dipolaire calculé est trop élevé. Le pourcentage ionique est trouvé égal à 64 %. Les valeurs de l'énergie et du moment dipolaire sont légèrement améliorées par l'inclusion des autres états moléculaires dans la fonction d'onde, comme le montrent les résultats suivants :

Si nous incluons l'état ionique F^+H^- dans notre traitement (combinaison linéaire de Ψ_i, $\Psi'_{\bar{p}}$, Ψ_k), nous obtenons :

— dans le cas (I) :

E = 0,1945 U.A.
μ = 1,069 $e.a_0$ = 2,717 Debye
$\Psi = 0{,}9132\ \Psi_i + 0{,}3978\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}0882\ \Psi'_j$
$= 0{,}7158\ \Psi_i + 0{,}3971\ \Psi_{\bar{p}} + 0{,}1004\ \Psi_i$

— dans le cas (II) :

E = 0,1983 U.A.
μ = 1,054 $e.a_0$ = 2,677 Debye
$\Psi = 0{,}9074\ \Psi_i + 0{,}4077\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}1022\ \Psi'_j$
$= 0{,}7125\ \Psi_i + 0{,}4424\ \Psi_{\bar{p}} + 0{,}1155\ \Psi_j$

Une combinaison des six états Ψ'_i, $\Psi'_{\bar{p}}$, Ψ'_j, $\Psi'_{\bar{s}}$, $\Psi'_{\bar{\imath}}$, Ψ'_k donne :

— dans le cas (I) :

E = 0,2049 U.A.
μ = 1,085 $e.a_0$ = 2,756 Debye
$\Psi = 0{,}9166\ \Psi_i + 0{,}3824\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}0849\ \Psi'_j$
$- 0{,}0707\ \Psi'_{\bar{s}} - 0{,}0348\ \Psi'_{\bar{\imath}} + 0{,}0164\ \Psi'_k$
$= 0{,}8000\ \Psi_i + 0{,}3560\ \Psi_{\bar{p}} + 0{,}0966\ \Psi_j$
$- 0{,}1257\ \Psi_{\bar{s}} - 0{,}0513\ \Psi_{\bar{\imath}} + 0{,}0218\ \Psi_k$

— dans le cas (II) :

$$E = 0{,}2121 \text{ U.A.}$$

$$\mu = 1{,}081\ e.a_0 = 2{,}746 \text{ Debye}$$

$$\begin{aligned}\Psi' &= 0{,}9125\ \Psi'_i + 0{,}3862\ \Psi''_{\bar{p}} + 0{,}0971\ \Psi''_j \\ &\quad - 0{,}0822\ \Psi''_{\bar{s}} - 0{,}0398\ \Psi'_{\bar{l}} + 0{,}0200\ \Psi''_k \\ &= 0{,}8123\ \Psi'_i + 0{,}3900\ \Psi'_{\bar{p}} + 0{,}1098\ \Psi'_j \\ &\quad - 0{,}1457\ \Psi'_{\bar{s}} - 0{,}0582\ \Psi'_{\bar{l}} + 0{,}0266\ \Psi'_k\end{aligned}$$

Les résultats sont très peu changés par rapport au cas précédemment considéré, l'énergie se trouve un peu améliorée, le moment dipolaire reste pratiquement inchangé, l'hybridation est très faible.

EXAMEN DES TERMES COMPOSANT L'ÉNERGIE DE L'ÉTAT COVALENT

Nous avons, dans ce qui précède, calculé la matrice de H_m en rapportant l'espace des Ψ à la base orthonormale des Ψ'. On peut évidemment calculer les éléments de matrice de H_m entre Ψ en exprimant les Ψ en fonction des Ψ'. Pour $\Psi_{\bar{p}}$ en particulier, nous avons :

$$\Psi_{\bar{p}} = \frac{C\Psi''_{\bar{p}} - \sqrt{2}\,(2p_\sigma \mid h)\Psi_1}{A\sqrt{1 + \dfrac{(2p_\sigma \mid h)^2}{A^2}}}$$

et le calcul donne dans le cas (I) :

$$(\Psi_{\bar{p}} | H_m | \Psi_{\bar{p}}) = 0{,}068\ 959$$

Notre but dans ce chapitre est de calculer directement l'énergie de l'état $\Psi_{\bar{p}}$ en discutant l'importance des différents termes dont elle se compose.

Rappelons que :

$$\Psi_{\bar{p}} = \frac{\Psi_{p\alpha} + \Psi_{p\beta}}{\sqrt{2\,[1 + (\Psi_{p\alpha} \mid \Psi_{p\beta})]}}$$

avec :

$$\Psi_{p\alpha} = \frac{(10!)^{-1/2}}{A} \mathcal{A} \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \\ & & 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2p_z(9) & h(10) \\ & & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi_{p\beta} = \frac{(10!)^{-1/2}}{A} \mathcal{A} \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \\ & & 2p_y(7) & 2p_y(8) & h(9) & 2p_z(10) \\ & & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

où A^{-1} est un facteur de normalisation :

$$A = \sqrt{1 - (1s \mid h)^2 - (2s \mid h)^2}$$

Nous avons vu qu'en introduisant la fonction :

$$a = \frac{h - (1s \mid h)1s - (2s \mid h)2s}{A}$$

normale aux orbitales $1s$, $2s$ et $2p_x$ et $2p_y$, nous pouvons écrire $\Psi'_{p\alpha}$ et $\Psi'_{p\beta}$ sous la forme :

$$\Psi'_{p\alpha} = (10!)^{1/2} \mathcal{A} \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \\ & & 2p_y(7) & 2p_y(8) & 2p_z(9) & a(10) \\ & & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

$$\Psi'_{p\beta} = (10!)^{-1/2} \mathcal{A} \begin{array}{cccccc} 1s(1) & 1s(2) & 2s(3) & 2s(4) & 2p_x(5) & 2p_x(6) \\ \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta \\ & & 2p_y(7) & 2p_y(8) & h(9) & 2p_z(10) \\ & & \alpha & \beta & \alpha & \beta \end{array}$$

Nous avons alors :

$$(\Psi'_{p\alpha} \mid \Psi'_{p\beta}) = (2p_\sigma \mid a)^2 = \frac{(2p_\sigma \mid h)^2}{A^2}$$

et :

$$(4) \quad (\Psi'_{\bar{p}} | H_m | \Psi'_{\bar{p}}) = \frac{(\Psi'_{p\alpha} \mid H_m \mid \Psi'_{p\alpha}) + (\Psi'_{p\alpha} \mid H_m \mid \Psi'_{p\beta})}{1 + \dfrac{(2p_\sigma \mid h)^2}{A^2}}$$

Energie de $\Psi'_{p\alpha}$

Nous pouvons mettre $(\Psi'_{p\alpha} | H_m | \Psi'_{p\alpha})$ sous une forme facile à discuter, grâce à la remarque suivante :

Supposons que nous ayons un système orthonormal de $p + p'$ spinorbitales $L_1, L_2 \ldots L_{p+p'}$ que nous distribuons en deux groupes :

$$\begin{array}{l} A_1 \quad A_2 \ \ldots\ldots \ A_p \\ A'_1 \quad A'_2 \ \ldots\ldots \ A'_{p'} \end{array}$$

considérés comme appartenant respectivement à deux atomes A et B.

La valeur moyenne de la fonction d'onde :

$$\Psi = \mathcal{A}\, A_1(1)\, A_2(2) \ldots A_p(p)\, A'_1(p+1) A'_2(p+2) \ldots A'_{p'}(p+p')$$

pour l'opérateur :

$$H = \frac{ZZ'}{\rho} + \sum_{j=1}^{p+p'} \left(-\frac{1}{2}\Delta_j - \frac{Z}{r_j} - \frac{Z'}{r'_j} \right) + \sum_{j<k=1}^{p+p'} \frac{1}{r_{jk}}$$

est égale à :

$$(\Psi | H | \Psi) = \frac{ZZ'}{\rho} + \sum_{j=1}^{p+p'} \left(L_j \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta_j - \frac{Z}{r_j} - \frac{Z'}{r'_j} \,\middle|\, L_j \right)$$
$$+ \sum_{j<k=1}^{p+p'} [J(L_j, L_k) - K(L_j, L_k)]$$
$$= \sum_{i=1}^{p} \left(A_j \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta_j - \frac{Z}{r_j} \,\middle|\, A_j \right) + \sum_{j<k=1}^{p} [J(A_j, A_k) - K(A_j, A_k)]$$
$$+ \sum_{j=1}^{p'} \left(A'_j \,\middle|\, -\frac{1}{2}\Delta_j - \frac{Z'}{r'_j} \,\middle|\, A'_j \right) + \sum_{j<k=1}^{p'} [J(A'_j, A'_k) - K(A'_j, A'_k)]$$
$$+ \frac{ZZ'}{\rho} + \sum_{j=1}^{p} \left(A_i \,\middle|\, -\frac{Z'}{r'_j} \,\middle|\, A_j \right) + \sum_{i=1}^{p'} \left(A'_j \,\middle|\, -\frac{Z}{r_i} \,\middle|\, A'_j \right)$$
$$+ \sum_{j=1}^{p} \sum_{k=1}^{p'} [J(A_j, A'_k) - K(A_j, A'_k)]$$

Les deux premiers groupes de deux termes représentent les « énergies » des atomes A et B. En posant :

$$i_{jk} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{r_j} - \frac{1}{r'_k} + \frac{1}{r_{jk}}$$

et :

$$(\mathrm{LM} \mid i \mid \mathrm{NP}) = \int L(j)M(j)\ i_{jk}\ N(k)P(k)\ d\tau_j\ d\tau_k$$

$d\tau$ étant un élément de volume de spin-espace, nous pouvons lorsque $Z = p$, $Z' = p'$ (atomes non ionisés) écrire les trois derniers termes sous la forme :

$$\sum_{j=1}^{p} \sum_{k=1}^{p'} [(\Lambda_j \Lambda_j \mid i \mid \Lambda'_k \Lambda'_k) - K(\Lambda_j, \Lambda'_k)]$$

Appliquant cela à $\Psi_{p\alpha}$, nous avons :

$$(\Psi_{p\alpha} \mid H_m \mid \Psi_{p\alpha}) - E_F = \left(a \mid -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r'} \mid a\right)$$
$$+ 2(1s\ 1s \mid i \mid aa) + 2(2s\ 2s \mid i \mid aa) + 4(2p\pi\ 2p\pi \mid i \mid aa) \quad (5)$$
$$+ (2p_\sigma\ 2p_\sigma \mid i \mid aa) - K(1s, a) - K(2s, a) - 2K(2p\pi, a)$$

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs des intégrales nécessaires au calcul de cette formule. Les valeurs numériques sont indiquées au-dessous du symbole de l'intégrale considérée et correspondent au cas (I).

$(1s\ 1s \mid i \mid hh)$ — 0,000 838	$(1s\ 1s \mid i \mid 1sh)$ — 0,044 445	$(1s\ 1s \mid i \mid 2sh)$ 0,007 817	$(1s\ 1s \mid i \mid 1s\ 1s)$ — 3,251 250	$(1s\ 1s \mid i \mid 2s\ 2s)$ — 0,133 723	$(1s\ 1s \mid i \mid 1s\ 2s)$ 0,647 312
$(2s\ 2s \mid i \mid hh)$ — 0,023 078	$(2s\ 2s \mid i \mid 1sh)$ — 0,173 065	$(2s\ 2s \mid i \mid 2sh)$ — 0,046 527	$(2s\ 2s \mid i \mid 1s\ 1s)$ — 7,388 758	$(2s\ 2s \mid i \mid 2s\ 2s)$ — 0,492 514	$(2s\ 2s \mid i \mid 1s\ 2s)$ 1,126 419
$(2s'\ 2s' \mid i \mid hh)$ — 0,022 495	$(2s'\ 2s' \mid i \mid 1sh)$ 0,171 958	$(2s'\ 2s' \mid i \mid 2sh)$ — 0,044 967	$(2s'\ 2s' \mid i \mid 1s\ 1s)$ — 7,398 980	$(2s'\ 2s' \mid i \mid 2s\ 2s)$ — 0,487 298	$(2s'\ 2s' \mid i \mid 1s\ 2s)$ 1,134 752
$(2p_\sigma 2p_\sigma \mid i \mid hh)$ — 0,074 219	$(2p_\sigma 2p_\sigma \mid i \mid 1sh)$ — 0,176 116	$(2p_\sigma 2p_\sigma \mid i \mid 2sh)$ — 0,074 718	$(2p_\sigma 2p_\sigma \mid i \mid 1s\ 1s)$ — 7,477 413	$(2p_\sigma 2p_\sigma \mid i \mid 2s\ 2s)$ — 0,565 731	$(2p_\sigma 2p_\sigma \mid i \mid 1s\ 2s)$ 1,134 752

Nous distinguons, dans la formule (5), quatre groupes de termes : les éléments de matrice de l'opérateur i, les intégrales d'échange, l'énergie potentielle $\left(a \mid -\frac{1}{r'} \mid a\right)$ de l'orbitale a dans le champ du noyau d'hydrogène et l'énergie cinétique $(\mid a - \frac{1}{2}\Delta \mid a)$ de cette orbitale. Chacun d'eux étant une intégrale contenant a au carré se compose de six contributions (dont cinq dues à la non-orthogonalité de h et des orbitales de F) correspondant à :

$$a = 1{,}292\ 115\ h^2 \quad -0{,}142\ 429\ 1s.h \quad -1{,}220\ 449\ 2s.h \quad +0{,}003\ 325\ 1s^2 \quad +0{,}288\ 189\ 2s^2 \quad +0{,}067\ 264\ 1s.2s$$

Le tableau ci-dessous donne ces diverses contributions pour les différents groupes de termes envisagés (valeurs numériques correspondant au cas (I)). Sa septième colonne donne leur somme. Dans la huitième colonne, nous avons porté les nombres qu'on obtiendrait en prenant l'orbitale h au lieu de a, ce qui correspondrait au cas d'un chevauchement nul entre h et les orbitales de F.

Opérateur i.	—0,140 302	0,183 826	0,332 577	—0,228 418	—1,040 515	0,620 260	—0,272 572	—0,108 583
Intégrales d'échange.	—0,293 594	0,031 301	0,589 756	—0,021 796	—0,399 431	0,029 554	—0,064 210	—0,227 220
Energie potentielle $\left(a \mid -\frac{1}{r'} \mid a\right)$	—1,292 115	0,004 675	0,449 440	—0,002 265	—0,165 035	0	—1,005 298	—1,000 000
Energie cinétique $\left(a \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid a\right)$	0,646 057	—0,000 750	—0,161 251	0,147 517	1,086 585	—0,668 067	1,050 091	0,500 000

Ceci donne

$$(\Psi_{p\alpha} \mid H_m \mid \Psi_{p\alpha}) = E_F + E_H + 0{,}208\ 011.$$

Nous voyons que les « termes de non-orthogonalité » (2e à 6e colonne) sont du même ordre de grandeur, souvent même plus importants, que ceux obtenus en négligeant la non-orthogonalité (colonne 1). Le chevauchement de $1s$ et h, non plus que les échanges multiples, ne sauraient être négligés. Comparant les résultats obtenus à l'aide des orbitales a et h (colonnes 7 et 8), nous voyons que

l'énergie potentielle ($-1/r'$) est presque la même. Les résultats fournis par a et h pour l'opérateur i et les intégrales d'échanges diffèrent beaucoup, mais leur somme est sensiblement la même, en sorte que a et h donnent des résultats très voisins en ce qui concerne l'énergie potentielle totale.

Ils diffèrent cependant considérablement par leurs énergies cinétiques (différence de l'ordre de 0,5 A.U.). Ceci apparaît naturel si l'on songe que la fonction a participe, dans le voisinage du noyau F, aux variations rapides des orbitales 1s et 2s, possède donc un gradient élevé. La question se pose dès lors de savoir si dans la molécule l'orbitale correspondante n'a pas un comportement tout différent, devenant par exemple nulle au voisinage du noyau F en conservant partout un gradient faible. Nous songeons par exemple à un profil du genre dessiné ci-dessous.

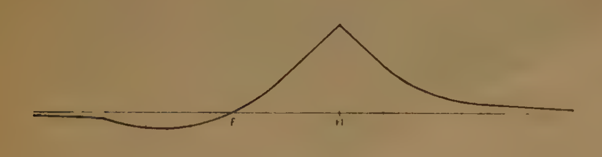


Fig. 2.

Un profil de ce genre réduirait beaucoup l'énergie cinétique, diminuerait considérablement le chevauchement de h avec 1s et 2s, ce qui changerait beaucoup l'aspect du calcul.

Nous croyons cette question importante étant donné l'importance des termes de non-orthogonalité. Elle nous paraît d'autre part avoir une portée générale en chimie quantique.

Intégrale de résonance $(\Psi_{p\alpha} \mid H_m \mid \Psi_{p\beta})$.

On trouve par un dénombrement direct ou par l'intermédiaire des formules relatives aux Ψ :

$$(\Psi_{p\alpha} | H_m | \Psi_{p\beta}) = \frac{(2p_\sigma | h)^2}{A^2} \left\{ E_F + u \right\} + (2p_\sigma\, a | 2p_\sigma\, a)$$

$$+ \frac{2(2p_\sigma | h)}{A} \Big\{ \left(2p_\sigma \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} - \frac{1}{r'} \right| a \right) + 2(1s\,1s\,|\,2p_\sigma\, a)$$

$$+ 2(2s\,2s\,|\,2p_\sigma\, a) + 4(2p\pi\, 2p\pi\,|\,2p_\sigma\, a) - (1s\, 2p_\sigma\,|\,1s\, a)$$

$$- (2s\, 2p_\sigma\,|\,2s\, a) - 2(2p\pi\, 2p_\sigma\,|\,2p\pi\, a) \Big\}$$

$$- \frac{(2p_\sigma | h)^2}{A^2} \Big\{ \left(2p_\sigma \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} - \frac{1}{r'} \right| 2p_\sigma \right) + 2J(1s, 2p_\sigma)$$

$$+ 2J(2s, 2p_\sigma) + 4J(2p\pi, 2p_\sigma) - K(1s, 2p_\sigma) - K(2s, 2p_\sigma)$$

$$- 2K(2p\pi, 2p_\sigma) \Big\}$$

On trouve numériquement dans le cas (I) :

$$(\Psi_{p\alpha} | H_m | \Psi_{p\beta}) = (\Psi_{p\alpha} | \Psi_{p\beta}) (E_F + E_H) - 0{,}130\ 642$$

La formule (1) donne alors :

$$(\Psi_{\bar{p}} | H_m | \Psi_{\bar{p}}) = E_F + E_H + 0{,}068\ 959$$

ce qui confirme le résultat déjà obtenu indirectement. Nous voyons que l'échange (résonance entre $\Psi_{p\alpha}$ et $\Psi_{p\beta}$) tend à compenser la valeur élevée 0,208 011 de $(\Psi_{p\alpha} \mid H_m \mid \Psi_{p\alpha})$.

REMERCIEMENTS

Les calculs numériques étendus que comporte ce travail ont été effectués en grande partie à l'Institut für Praktische Mathematik de la Technische Hochschule de Darmstadt. Ce m'est un agréable devoir de remercier ici le Professeur A. WALTHER qui, en m'accueillant dans son institut, où j'ai bénéficié de l'expérience acquise en matière de mathématiques appliquées et d'un équipement remarquable, m'a donné la possibilité de mener ce travail à son terme. J'exprime mes vifs remerciements à M[lle] P. KRIMM pour l'exécution compétente de nombreux calculs numériques, à M[lles] S. ZEHFUSS et R. BILGER pour leur aide dans la préparation du manuscrit.

Je remercie vivement le Professeur COULSON-OXFORD — à qui je suis redevable d'une intéressante et fructueuse discussion des résultats de ce travail, ainsi que d'utiles indications bibliographiques.

APPENDICE

TABLES DE VALEURS NUMÉRIQUES

Le symbole n placé en exposant au-dessus de la virgule indique que le nombre considéré est à multiplier par $10^{-(n-1)}$, le nombre total des zéros intervenant avant le premier chiffre significatif étant n. Par exemple, $0^5{,}349\ 969$ signifie 0,000 034-9969.

L'ensemble des calculs a été conduit avec six chiffres significatifs (ou davantage pour les intégrales à un centre dont la valeur excède l'unité) en vue d'éviter l'accumulation des erreurs faites en arrondissant à quatre chiffres. Sauf pour l'intégrale $(2s\ h | 2p_\sigma h)$ dans le cas (I), les valeurs données sont exactes à une unité près du quatrième chiffre écrit après la virgule, la précision étant supérieure dans la grande majorité des cas.

Les intégrales à un centre et les intégrales monoatomiques à deux centres furent calculées à l'aide de formules que nous

avons établies et que nous ne reproduisons pas ici. Les calculs furent contrôlés en utilisant les formules de ROOTHAN [3].

Les intégrales de COULOMB ont été calculées grâce aux formules données par ROOTHAN [3], les intégrales hybrides en les exprimant en fonction des intégrales J données par COULSON [4]. L'accord avec les valeurs interpolées dans les tables de KOTANI et AMEMIYA [2] est excellent pour les intégrales qui y figurent.

Les intégrales d'échange contenant $1s(a)$ et $1s(b)$ ont été calculées à l'aide d'un développement rapidement convergent autour du noyau F. Le autres intégrales d'échange ont été interpolées dans les tables de KOTANI et AMEMIYA où elles se trouvent toutes sauf $[2s(\mu)\ h(\beta) | 2p(\nu)\ h(\beta)]$ dans le cas (I) qui a été posée égale à la moyenne arithmétique entre $[2s(\mu)\ h(\beta) \mid 2p_\sigma(\mu)\ h(\beta)]$ et $[2s(\nu)\ h(\beta) | 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$. L'erreur ainsi commise est au plus de l'ordre de 2 % et a une incidence faible sur les calculs.

INTÉGRALES A UN CENTRE

Orbitales de Slater sans nœuds.

Intégrales monoélectroniques

Energie cinétique — ½ Δ.

	(I)	(II)
$[1s(a) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 1s(a)]$	37,584 450	37,584 450
$[1s(b) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 1s(b)]$	32,160 200	37,584 450
$[1s(a) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 1s(b)]$	34,687 631	37,584 450
$[2s(\mu) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2s(\mu)]$	1,136 220	1,126 667
$[2p_\sigma(\nu) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2p_\sigma(\nu)]$	3,251 250	3,380 000
$[1s(a) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2s(\mu)]$	— 1,198 785	— 1,198 434
$[1s(b) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2s(\mu)]$	— 1,015 088	— 1,198 434

Attraction nucléaire (noyau F).

	(I)	(II)
$[1s(a) \mid -Z/r \mid 1s(a)]$	— 8,670 0000 Z	— 8,670 0000 Z
$[1s(b) \mid -Z/r \mid 1s(b)]$	— 8,020 0000 Z	— 8,670 0000 Z
$[1s(a) \mid -Z/r \mid 1s(b)]$	— 8,326 0213 Z	— 8,670 0000 Z
$[2s(\mu) \mid -Z/r \mid 2s(\mu)]$	— 1,305 5000 Z	— 1,300 0000 Z
$[2p_\sigma(\nu) \mid -Z/r \mid 2p_\sigma(\nu)]$	— 1,275 0000 Z	— 1,300 0000 Z
$[1s(a) \mid -Z/r \mid 2s(\mu)]$	— 0,904 7579 Z	— 0,897 8827 Z
$[1s(b) \mid -Z/r \mid 2s(\mu)]$	— 0,961 8021 Z	— 0,897 8827 Z
$[h(\beta) \mid -Z/r \mid h(\beta)]$	— 0,527 7302 Z	— 0,527 7302 Z

Attraction nucléaire (noyau H).

	(I)	(II)
$[1s(a) \mid -1/r' \mid 1s(a)]$	— 0,576 983	— 0,576 983
$[1s(b) \mid -1/r' \mid 1s(b)]$	— 0,576 983	— 0,576 983
$[1s(a) \mid -1/r' \mid 1s(b)]$	— 0,575 671	— 0,576 983
$[1s(a) \mid -1/r' \mid 2s(\mu)]$	— 0,138 825	— 0,137 905
$[1s(b) \mid -1/r' \mid 2s(\mu)]$	— 0,156 601	— 0,137 905
$[2s(\mu) \mid -1/r' \mid 2s(\mu)]$	— 0,572 978	— 0,572 864
$[2s(\mu) \mid -1/r' \mid 2s(\mu)]$	— 0,572 304	— 0,572 864
$[2p_\sigma(\nu) \mid -1/r' \mid 2p_\sigma(\nu)]$	— 0,650 737	— 0,649 168
$[1s(a) \mid -1/r' \mid 2p_\sigma(\nu)]$	— 0,015 881	— 0,016 305
$[1s(b) \mid -1/r' \mid 2p_\sigma(\nu)]$	— 0,019 042	— 0,016 305
$[2s(\mu) \mid -1/r' \mid 2p_\sigma(\nu)]$	— 0,178 441	— 0,177 483

Coordonnée z (moment dipolaire).

	(I)	(II)
$[1s(a) \mid z \mid 2p_\sigma(\nu)]$	0,047 705	0,048 977
$[1s(b) \mid z \mid 2p_\sigma(\nu)]$	0,057 199	0,048 977
$[2s(\mu) \mid z \mid 2p_\sigma(\nu)]$	0,559 144	0,555 144

Intégrales biélectroniques

	(I)	(II)
J $[1s(a),\ 1s(a)]$	5,418 750	5,418 750
J $[1s(b),\ 1s(b)]$	5,012 500	5,418 750
J $[1s(a),\ 1s(b)]$	5,206 134	5,418 750
K $[1s(a),\ 1s(b)]$	5,191 929	5,418 750
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 1s(a)\ 1s(b)]$	5,302 772	5,418 750
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 1s(b)\ 1s(a)]$	5,100 017	5,418 750
J $[2s(\mu),\ 2s(\mu)]$	0,948 527	0,944 531
J $[2s(\mu),\ 2s(\nu)]$	0,937 250	0,944 531
J $[2s(\mu),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,937 250	0,944 531
J $[2s(\nu),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,926 367	0,944 531
J $[2p_\sigma(\nu),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,998 086	1,017 656
J $[1s(a),\ 2s(\mu)]$	1,295 995	1,290 652
J $[1s(b),\ 2s(\mu)]$	1,293 583	1,290 652
J $[1s(a),\ 2s(\nu)]$	1,266 341	1,290 652
J $[1s(a),\ 2p_\sigma(\nu)]$	1,266 341	1,290 652
J $[1s(b),\ 2s(\nu)]$	1,264 127	1,290 652
J $[1s(b),\ 2p_\sigma(\nu)]$	1,264 127	1,290 652
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 2s(\mu)\ 2s(\mu)]$	1,291 929	1,290 652
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 2s(\nu)\ 2s(\nu)]$	1,262 435	1,290 652
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu)]$	1,262 435	1,290 652
J $[2p_\sigma(\nu),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,890 508	0,907 969
K $[1s(a),\ 2s(\mu)]$	0,149 662	0,147 540
K $[1s(b),\ 2s(\mu)]$	0,179 470	0,147 540
$[1s(a)\ 2s(\mu) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,163 765	0,147 540
K $[1s(a),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,029 298	0,031 296
K $[1s(b),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,035 216	0,031 296
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 1s(b)\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,032 066	0,031 296
K $[2s(\mu),\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,207 057	0,208 767
K $[2p_\sigma(\nu),\ 2p\pi(\nu)]$	0,053 789	0,054 844
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 1s(a)\ 2s(\mu)]$	0,799 009	0,793 104
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,845 945	0,793 104
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,859 892	0,793 104
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 1s(a)\ 2s(\mu)]$	0,784 976	0,793 104
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 1s(a)\ 2s(\mu)]$	0,790 478	0,793 104
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,851 272	0,793 104
$[2s(\mu)\ 2s(\mu) \mid 1s(a)\ 2s(\mu)]$	0,300 317	0,297 174
$[2s(\mu)\ 2s(\mu) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,336 446	0,297 174
$[2s(\nu)\ 2s(\nu) \mid 1s(a)\ 2s(\mu)]$	0,294 041	0,297 174
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 1s(a)\ 2s(\mu)]$	0,294 041	0,297 174
$[2s(\nu)\ 2s(\nu) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,329 521	0,297 174
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 1s(b)\ 2s(\mu)]$	0,329 521	0,297 174
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,045 289	0,047 143
$[1s(b)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu)]$	0,052 576	0,047 143

Orbitales avec nœuds.

Intégrales monoélectroniques

Energie cinétique — $\frac{1}{2}\Delta$.

	(I)	(II)
$(1s \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 1s)$	37,584 450	37,584 450
$(2s \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2s)$	3,770 390	4,079 647
$(2p_\sigma \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2p_\sigma)$	3,251 250	3,380 000
$(1s \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid 2s)$	— 9,931 950	10,485 411

Attraction nucléaire (noyau F).

	(I)	(II)
$(1s \mid -Z/r \mid 1s)$	— 8,670 0000 Z	— 8,670 0000 Z
$(2s \mid -Z/r \mid 2s)$	— 1,410 6453 Z	— 1,448 8423 Z
$(2p_\sigma \mid -Z/r \mid 2p_\sigma)$	— 1,275 0000 Z	— 1,300 0000 Z
$(1s \mid -Z/r \mid 2s)$	1,145 5536 Z	1,209 3900 Z
$(h \mid -Z/r \mid h)$	— 0,527 7302 Z	— 0,527 7302 Z

Attraction nucléaire (noyau H).

	(I)	(II)
$(1s \mid -1/r' \mid 1s)$	— 0,576 983	— 0,576 983
$(2s \mid -1/r' \mid 2s)$	— 0,572 664	— 0,572 614
$(2s' \mid -1/r' \mid 2s')$	— 0,572 304	— 0,572 864
$(2p_\sigma \mid -1/r' \mid 2p_\sigma)$	— 0,650 737	— 0,649 168
$(1s \mid -1/r' \mid 2s)$	— 0,000 000	0,000 000
$(1s \mid -1/r' \mid 2p_\sigma)$	— 0,015 881	— 0,016 305
$(2s \mid -1/r' \mid 2p_\sigma)$	— 0,180 540	— 0,178 768

Coordonnée z (moment dipolaire).

	(I)	(II)
$(1s \mid z \mid 2p_\sigma)$	0,047 705	0,048 977
$(2s \mid z \mid 2p_\sigma)$	0,566 340	0,559 659

Intégrales biélectroniques

	(I)	(II)
J $(1s, 1s)$	5,418 750	5,418 750
J $(2s, 2s)$	0,913 812	0,917 831
J $(2p_\sigma, 2p_\sigma)$	0,998 086	1,017 656
J $(1s, 2s)$	1,276 923	1,295 064
J $(1s, 2p_\sigma)$	1,266 341	1,290 652
J $(2s, 2p_\sigma)$	0,918 668	0,929 293
J $(2s, 2s')$	0,918 668	0,929 293
J $(2p_\sigma, 2p\pi)$	0,890 508	0,907 969
J $(1s, 2s')$	1,266 341	1,290 652
J $(2s', 2p_\sigma)$	0 926 367	0,944 531
K $(1s, 2s)$	0,075 865	0,082 695
K $(1s, 2p_\sigma)$	0,029 298	0,031 296
K $(2s, 2p_\sigma)$	0,198 164	0,199 412
K $(2p_\sigma, 2p\pi)$	0,053 789	0,054 844
$(1s\ 1s \mid 1s\ 2s)$	— 0,498 243	— 0,517 018
$(2s\ 2s \mid 1s\ 2s)$	— 0,019 134	— 0,021 734
$(2p_\sigma\ 2p_\sigma \mid 1s\ 2s)$	— 0,010 801	— 0,011 643
$(2s'\ 2s' \mid 1s\ 2s)$	— 0,010 801	— 0,011 643
$(1s\ 2p_\sigma \mid 2s\ 2p_\sigma)$	0,039 002	0,040 846

INTÉGRALES MONOÉLECTRONIQUES A DEUX CENTRES

Orbitales de Slater sans nœuds.

	(I)	(II)
$[1s(a) \mid h(\beta)]$	0,055 1145	0,055 1145
$[1s(b) \mid h(\beta)]$	0,061 8891	0,055 1145
$[2s(\mu) \mid h(\beta)]$	0,469 6897	0,471 6526
$[2p_\sigma(\nu) \mid h(\beta)]$	0,307 2256	0,298 8934
$[1s(a) \mid z \mid h(\beta)]$	0,002 842	0,002 842
$[1s(b) \mid z \mid h(\beta)]$	0,003 708	0,002 842
$[2s(\mu) \mid z \mid h(\beta)]$	0,258 630	0,260 880
$[2p_\sigma(\nu) \mid z \mid h(\beta)]$	0,504 315	0,486 735
$[1s(a) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h(\beta)]$	0,005 264	0,005 264
$[1s(b) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h(\beta)]$	0,006 114	0,005 264
$[2s(\mu) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h(\beta)]$	0,128 702	0,129 372
$[2p_\sigma(\nu) \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h(\beta)]$	0,227 746	0.221 880
$[1s(a) \mid -Z/r \mid h(\beta)]$	— 0,239 5286 Z	— 0,239 5286 Z
$[1s(b) \mid -Z/r \mid h(\beta)]$	— 0,248 9377 Z	— 0,239 5286 Z
$[2s(\mu) \mid -Z/r \mid h(\beta)]$	— 0,451 6759 Z	— 0,452 0838 Z
$[2p_\sigma(\nu) \mid -Z/r \mid h(\beta)]$	— 0,240 5124 Z	— 0,236 9498 Z
$[1s(a) \mid -1/r' \mid h(\beta)]$	— 0,032 821	— 0,032 821
$[1s(b) \mid -1/r' \mid h(\beta)]$	— 0,037 059	— 0,032 821
$[2s(\mu) \mid -1/r' \mid h(\beta)]$	— 0,363 546	— 0,365 198
$[2p_\sigma(\nu) \mid -1/r' \mid h(\beta)]$	— 0,381 359	— 0.371 326
$[1s(a) \mid -\frac{1}{2}\Delta - Z/r - 1/r' \mid h(\beta)]$	— 2,183 315	— 2,183 315
$[1s(b) \mid -\frac{1}{2}\Delta - Z/r - 1/r' \mid h(\beta)]$	— 2,271 384	— 2,183 315
$[2s(\mu) \mid -\frac{1}{2}\Delta - Z/r - 1/r' \mid h(\beta)]$	— 4,299 928	— 4,304 580
$[2p_\sigma(\nu) \mid -\frac{1}{2}\Delta - Z/r - 1/r' \mid h(\beta)]$	— 2,318 225	— 2,281 995

Orbitales avec nœuds.

	(I)	(II)
$(1s \mid h)$	0,055 1145	0,055 1145
$(2s \mid h)$	0,472 2680	0,472 1644
$(2p_\sigma \mid h)$	0,307 2256	0,298 8934
$(1s \mid z \mid h)$	0,002 842	0,002 842
$(2s \mid z \mid h)$	0,258 630	0,260 880
$(2p_\sigma \mid z \mid h)$	0,504 315	0,486 735
$(1s \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h)$	0,005 264	0,005 264
$(2s \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h)$	0,132 124	0,131 937
$(2p_\sigma \mid -\frac{1}{2}\Delta \mid h)$	0,227 746	0,221 880

	(I)	(II)
$(1s \mid -Z/r \mid h)$	— 0,239 5286 Z	— 0,239 5286 Z
$(2s \mid -Z/r \mid h)$	— 0,406 7172 Z	— 0,406 6190 Z
$(2p_\sigma \mid -Z/r \mid h)$	— 0,240 5123 Z	— 0,236 9498 Z
$(1s \mid -1/r' \mid h)$	— 0,032 821	— 0,032 821
$(2s \mid -1/r' \mid h)$	— 0,368 257	— 0,368 020
$(2p_\sigma \mid -1/r' \mid h)$	— 0,381 359	— 0,371 326
$(1s \mid -\frac{1}{2}\Delta - 9/r - 1/r' \mid h)$	— 2,183 315	— 2,183 315
$(2s \mid -\frac{1}{2}\Delta - 9/r - 1/r' \mid h)$	— 3,896 589	— 3,895 653
$(2p_\sigma \mid -\frac{1}{2}\Delta - 9/r - 1/r' \mid h)$	— 2,318 225	— 2,281 995

INTÉGRALES DE COULOMB

Orbitales sans nœuds.

	(I)	(II)
$J[1s(a), h(\beta)]$	0,526 892	0,526 892
$J[(1s(b), h(\beta)]$	0,526 750	0,526 892
$[1s(a)\ 1s(b) \mid h(\beta)h(\beta)]$	0,525 627	0,526 892
$J[2s(\mu), h(\beta)]$	0,501 886	0,501 653
$J[2s(\nu), h\ (\beta)]$	0,500 557	0,501 653
$J[2p\ (\nu), h(\beta)]$	0,527 265	0,527 751
$[1s(a)\ 2s(\mu) \mid h(\beta)\ h(\beta)]$	0,126 166	0,125 328
$[1s(b)\ 2s(\mu) \mid h(\beta)\ h(\beta)]$	0,142 203	0,125 328
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu) \mid h(\beta)\ h(\beta)]$	0,010 398	0,010 678
$[1s(b)\ 2p_\sigma(\nu) \mid h(\beta)\ h(\beta)]$	0,012 423	0,010 678
$[2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid h(\alpha)\ h(\beta)]$	0,102 870	0,102 447

Orbitales avec nœuds.

	(I)	(II)
$J(1s, h)$	0,526 892	0,526 892
$J(2s, h)$	0,500 333	0,500 430
$J(2s, h)$	0,500 557	0,501 653
$J(2p_\sigma, h)$	0,527 265	0,527 751
$(1s\ 2s \mid h\ h)$	— 0,000 614	— 0,000 623
$(1s\ 2p_\sigma \mid h\ h)$	0,010 398	0,010 678
$(2s\ 2p_\sigma \mid h\ h)$	0,103 718	0,102 876

INTÉGRALES D'ÉCHANGE

Orbitales de Slater sans nœuds.

	(I)	(II)
$K[(1s(a), h(\beta)]$	0,008 314	0,008 314
$K[1s(b), h(\beta)]$	0,009 717	0,008 314
$[1s(a)\ h(\beta)\ 1s(b)\ h(\beta)]$	0,008 978	0,008 314
$K[2s(\mu), h(\beta)]$	0,163 201	0,164 126
$K[2p_\sigma\ (\nu), h(\beta)]$	0,116 626	0,112 252
$K[2p_\pi\ (\nu), h(\beta)]$	0,028 283	0,027 675
$[1s(a)\ h(\beta) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,024 521	0,024 549
$[1s(b)\ h(\beta) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,027 446	0,024 549
$[1s(a)\ h(\beta) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,013 990	0,013 790
$[1s(b)\ h(\beta) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,015 797	0,013 790
$[2s(\mu)\ h(\beta) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,119 179	0,117 089

Orbitales avec nœuds.

	(I)	(II)
$K(1s, h)$	0,008 314	0,008 314
$K(2s, h)$	0,162 340	0,162 126
$K(2p\sigma, h)$	0,116 626	0,112 252
$K(2p\pi, h)$	0,028 283	0,027 675
$(1s\ h \mid 2s\ h)$	0,023 216	0,023 235
$(1s\ h \mid 2p\sigma h)$	0,013 990	0,013 790
$(2s\ h \mid 2p\sigma h)$	0,119 810	0,117 190

INTÉGRALES HYBRIDES

Orbitales de Slater sans nœuds.

	(I)	(II)
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,195 084	0,195 084
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,202 730	0,195 084
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,206 918	0,195 084
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,190 805	0,195 084
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,192 578	0,195 084
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,204 432	0,195 084
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,449 070	0,449 500
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,448 506	0,449 500
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,447 786	0,449 500
$[1s(a)\ 1s(a) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,240 256	0,236 684
$[1s(b)\ 1s(b) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,240 179	0,236 684
$[1s(a)\ 1s(b) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,239 675	0,236 684
$[2s(\mu)\ 2s(\mu) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,068 754	0,068 495
$[2s(\mu)\ 2s(\mu) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,076 524	0,068 495
$[2s(\nu)\ 2s(\nu) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,067 313	0,068 495
$[2s(\nu)\ 2s(\nu) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,074 950	0,068 495
$[2s(\mu)\ 2s(\mu) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,367 337	0,367 579
$[2s(\nu)\ 2s(\nu) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,364 290	0,367 579
$[2s(\mu)\ 2s(\mu) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,214 821	0,210 684
$[2s(\nu)\ 2s(\nu) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,213 547	0,210 684
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,067 478	0,068 667
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,075 175	0,068 667
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,371 364	0,374 607
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p_\sigma(\nu) \mid 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,231 315	0,228 106
$[1s(a)\ 2s(\mu) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,035 027	0,034 777
$[1s(b)\ 2s(\mu) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,041 468	0,034 777
$[1s(a)\ 2s(\mu) \mid 1s(b)\ h(\beta)]$	0,037 919	0,034 777
$[1s(b)\ 2s(\mu) \mid 1s(a)\ h(\beta)]$	0,038 238	0,034 777

	(I)	(II)
$[1s(a)\ 2s(\mu)\ \vert\ 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,105 504	0,104 918
$[1s(b)\ 2s(\mu)\ \vert\ 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,118 512	0,104 918
$[1s(a)\ 2s(\mu)\ \vert\ 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,057 356	0,056 107
$[1s(b)\ 2s(\mu)\ \vert\ 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,064 588	0,056 107
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 1s(a)\ h(\beta)]$	0,001 173	0,001 211
$[1s(b)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 1s(b)\ h(\beta)]$	0,001 493	0,001 211
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 1s(b)\ h(\beta)]$	0,001 339	0,001 211
$[1s(b)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 1s(a)\ h(\beta)]$	0,001 303	0,001 211
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,005 981	0,006 153
$[1s(b)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,007 078	0,006 153
$[1s(a)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,015 300	0,015 300
$[1s(b)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,017 958	0,015 300
$[2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 1s(a)\ h(\beta)]$	0,002 325	0,002 349
$[2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 1s(b)\ h(\beta)]$	0,002 869	0,002 349
$[2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 2s(\mu)\ h(\beta)]$	0,043 312	0,043 438
$[2s(\mu)\ 2p_\sigma(\nu)\ \vert\ 2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)]$	0,095 531	0,094 727
$[1s(a)\ 2p\pi(\nu)\ \vert\ 2p\pi(\nu)\ h(\beta)]$	0,012 200	0,012 637
$[1s(b)\ 2p\pi(\nu)\ \vert\ 2p\pi(\nu)\ h(\beta)]$	0,014 266	0,012 637
$[2s(\mu)\ 2p\pi(\nu)\ \vert\ 2p\pi(\nu)\ h(\beta)]$	0,069 369	0,069 134
$[2p_\sigma(\nu)\ 2p\pi(\nu)\ \vert\ 2p\pi(\nu)\ h(\beta)]$	0,009 692	0,009 548
$[1s(a)\ h(\beta)\ \vert\ h(\beta)\ h(\beta)]$	0,029 535	0,029 535
$[1s(b)\ h(\beta)\ \vert\ h(\beta)\ h(\beta)]$	0,033 244	0,029 535
$[2s(\mu)\ h(\beta)\ \vert\ h(\beta)\ h(\beta)]$	0,269 590	0,270 686
$[2p_\sigma(\nu)\ h(\beta)\ \vert\ h(\beta)\ h(\beta)]$	0,236 518	0,230 535

Orbitales avec nœuds.

	(I)	(II)
$(1s\ 1s\ \vert\ 1s\ h)$	0,195 084	0,195 084
$(1s\ 1s\ \vert\ 2s\ h)$	0,414 534	0,414 898
$(1s\ 1s\ \vert\ 2p_\sigma h)$	0,240 256	0,236 684
$(2s\ 2s\ \vert\ 1s\ h)$	0,066 225	0,066 833
$(2s\ 2s\ \vert\ 2s\ h)$	0,358 150	0,358 303
$(2s\ 2s\ \vert\ 2p_\sigma\ h)$	0,213 144	0,209 344
$(2s'\ 2s'\ \vert\ 1s\ h)$	0,067 313	0,068 495
$(2s'\ 2s'\ \vert\ 2s\ h)$	0,359 541	0,361 691
$(2s'\ 2s'\ \vert\ 2p_\sigma h)$	0,213 547	0,210 684
$(2p_\sigma\ 2p_\sigma\ \vert\ 1s\ h)$	0,067 478	0,068 667
$(2p_\sigma\ 2p_\sigma\ \vert\ 2s\ h)$	0,366 831	0,368 886
$(2p_\sigma\ 2p_\sigma\ \vert\ 2p_\sigma\ h)$	0,231 316	0,228 106
$(1s\ 2s\ \vert\ 1s\ h)$	— 0,011 853	— 0,012 204
$(1s\ 2s\ \vert\ 2s\ h)$	0,000 284	0,000 334
$(1s\ 2s\ \vert\ 2p_\sigma\ h)$	— 0,000 460	— 0,000 477
$(1s\ 2p_\sigma\ \vert\ 1s\ h)$	0,001 173	0,001 211
$(1s\ 2p_\sigma\ \vert\ 2s\ h)$	0,005 876	0,006 038
$(1s\ 2p_\sigma\ \vert\ 2p_\sigma\ h)$	0,015 300	0,015 780
$(2s\ 2p_\sigma\ \vert\ 1s\ h)$	0,002 089	0,002 121
$(2s\ 2p_\sigma\ \vert\ 2s\ h)$	0,044 217	0,043 989
$(2s\ 2p_\sigma\ \vert\ 2p_\sigma\ h)$	0,094 710	0,093 670
$(1s\ 2p\pi\ \vert\ 2p\pi\ h)$	0,012 200	0,012 637
$(2s\ 2p\pi\ \vert\ 2p\pi\ h)$	0,068 466	0,068 087
$(2p\pi\ 2p\pi\ \vert\ 2p\pi\ h)$	0,009 692	0,009 548
$(1s\ h\ \vert\ h\ h)$	0,029 535	0,029 535
$(2s\ h\ \vert\ h\ h)$	0,271 640	0,271 496
$(2p\pi\ h\ \vert\ h\ h)$	0,236 518	0,230 535

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. C. SLATER. — *Electronic Structure of Atoms and Molecules Solid State and Molecular Theory Group MIT Technical Report n° 3.*

(2) M. KOTANI, A. AMMEMIYA et T. SIMOSE. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* (1938), **20**, extra n° 1 ; (1940), **22**, extra n° 1.

(3) C. C. J. ROOTHAN. — *J. Chem. Phys.* (1951), **12**, 1445.

(4) C. A. COULSON. — *Proc. Cambr. Phil. Soc.* (1941), **38**, 210.

(5) H. J. KOPINECK. — *Z. Naturforsch.* (1952). **7a** , 32 et 314.

(6) G. F. KOSTER. — *Quarterly Progr. Rep. January* 15, M.I.T.

(7) C. R. MUELLER et H. EYRING. — *J. Chem. Phys.* (1951), **12**, 1495.

(8) C. A. COULSON and I. FISHER. — *Phil. Mag.* **303**-386.

(9) E. U. CONDON et G. H. SHORTLEY. — *Theory of Atomic Spectra*, Cambr. Univ. Press. (1951).

(10) J. W. M. DU MOND et E. R. COHEN. — *Phys. Rev.* (1950), **82**, 555.

(11) G. HERZBERG. — *Spectra of Diatomic Molecules*, p. 536.

(12) W. E. DUNCANSON et C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc. Edin.* (1944), **62**, 62 A, 37.

(13) J. C. SLATER. — *Phys. Rev.* (1930), **36**, 57.

(14) W. E. DUNCANSON et C. E. COULSON. — *Nature* (1949), **164**, 1003.

(15) R. B. BERNSTEIN et M. METLAY. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1612.

(16) N. HANNAY et C. SMYTH. — *J. Am. Chem. Soc.* (1946), **68**, 171.

(17) D. E. HARTREE. — *Proc. Roy. Soc.* (London) (1933), **141 A**, 282.

(18) *Tables of Sine, Cosine and Exponential Integrals.* Federal Work Agency. National Bureau of Standards.

SPECTRES DE RAMAN ET STRUCTURE DES CRISTAUX DE CHLORURE DE CUIVRE ET DE CHLORURES DOUBLES DE CUIVRE ET DE MÉTAUX ALCALINS

par JEAN-PAUL MATHIEU et LUCIENNE COUTURE-MATHIEU

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire des Recherches Physiques)

Manuscrit reçu le 10-7-53

SOMMAIRE

Etude de la fréquence et du type de symétrie des raies de RAMAN. Comparaison du sel simple et des sels doubles. Existence de groupes Cu $Cl_2(OH_2)_2$ et détermination de leurs vibrations fondamentales. Etude des librations et des vibrations internes des molécules d'eau.

1. Données sur la structure.

Des monocristaux de chlorure de cuivre Cl_2Cu, 2 H_2O ayant un volume de l'ordre du centimètre cube s'obtiennent difficilement par évaporation lente à 18° C de leur solution dans l'eau acidulée par ClH. De la même façon, on prépare aisément à partir de leurs solutions dans l'eau pure de gros cristaux des chlorures doubles Cl_2Cu, 2 ClM, 2 H_2O (M = Rb, K, NH_4).

Le sel simple est orthorhombique et appartient au groupe D_{2h}^{7}-*P m n a*. Les sels doubles sont quadratiques (D_{4h}^{16} *P4/n c m*) ; mais comme l'a signalé WYROUBOFF [1] et comme nous l'avons vérifié, seul le sel de rubidium est régulièrement uniaxe : les sels de potassium et d'ammonium montrent le plus souvent deux axes, qui ne gardent ni un écartement régulier, ni même un plan déterminé d'un point à l'autre d'un même cristal. Aussi, avons-nous principalement fait porter notre étude sur le sel de rubidium, bien que les défauts des deux autres sels ne semblent pas influencer leur spectre de RAMAN de façon appréciable.

L'analyse des cristaux au moyen des rayons X a donné les résultats suivants : le chlorure de cuivre [2] est formé par l'assemblage de deux groupes plans $CuCl_2(OH_2)_2$ par maille. Les liaisons Cu-O sont toutes orientées suivant l'axe OY de la plus petite maille déterminée par les rayons X (axe *b* des cristallographes) ; les liaisons Cu-Cl font, dans le plan XOZ, un angle α = 37° avec l'axe *a*(OX) dans un sens pour l'un des groupes de la maille, dans l'autre sens pour l'autre (fig. 1 *a*). Les distances Cu-O sont égales à 2,01 Å, les distances Cu-Cl à 2,31 Å [2]. Dans les chlorures doubles, on trouve une disposition analogue des groupes $CuCl_2(OH_2)_2$, également au nombre de deux par maille, les liaisons Cu-O étant toutes parallèles à l'axe quaternaire OZ (fig. 1 *b*) et l'angle des plans $CuCl_2(OH_2)_2$ étant de 45° avec l'axe OX de la plus petite maille. Les distances Cu-O et $CuCl_I$ estimées respectivement égales à 2,64 Å et 2,44 Å par HENDRICKS et DICKINSON[3] ont été ramenées à 1,97 Å et 2,32 Å par CHROBAK [4]. Les deux ions Cl^- des molécules de chlorure alcalin sont dans le plan XOY (Cl_{II} sur la figure 1 *b*), mais à une distance 2,95 Å de l'atome de cuivre. Les ions M^+ sont au centre de tétraèdres d'atomes Cu et sont entourés par huit ions Cl^-.

Fig. 1.

Dans le chlorure simple, l'orientation des molécules d'eau n'est pas déterminée, la symétrie propre des atomes d'oxygène étant simplement C_2. Dans les chlorures doubles, cette symétrie est en principe C_{2v}, ce qui ne laisse que deux orientations possibles pour

les molécules d'eau. Mais le fait que les cristaux sont fréquemment biaxes indique que la symétrie peut se trouver abaissée ; cela peut être dû à ce que les molécules d'eau qui se correspondent dans la maille tétragonale et sont par suite perpendiculaires entre elles, deviennent parallèles, ce qui rend la maille orthorhombique.

TABLEAU I

$CuCl_2$	$CuCl_4Rb_2$	$CuCl_4K_2$	$CuCl_4(NH_4)_2$
	49 E ε_{zx} *mf*		
66 B_1 ε_{xy} *m*			
	75 B_1 ?	72 B_1 ε_{xx} F	71 E ε_{zx} *mf*
89 B_3 ε_{yz} *m*	90 E ?		90 B_1 ε_{xx} *m*F
	92 B_1 ε_{xx} F		97 E ε_{zx} *m*
	106 E ε_{zx} *f*	108 E ε_{zx} *mf*	113 B_1
110 A_1 ε_{zz} F	113 A_1 ε_{xx} *f*, ε_{zz} *m*	126 A_1	116 A_1
	129 E ε_{zx} *mf*		
	146 B_1 ε_{xx} F	145 B_1	145 B_1
			180 bande
215 A_1 ε_{xx} F, ε_{yy} et ε_{zz} *f*	227 A_1 ε_{xx} TF, ε_{zz} *tf*	223 A_1	223 A_1
234 B_2 ε_{zx} *m*F	240 E ε_{zx} F	243 E	240 E
248 B_1 ε_{xy} *m*F	247 B_2 ε_{xy} TF	248 B_2	245 B_2
400 B_2 ε_{zx} *m*	382 B_2 ε_{xy} *m*		
406 A_1 ε_{yy} *m*F, ε_{xx} *m*, ε_{zz} *f*	387 A_1 ε_{xx} *m*, ε_{zz} *m*	396 $A_1 + B_2$	394 $A_1 + B_2$
	570 B_1 bande *f*		540 B_1
	635 E bande *f*	633 E	625 E
	685 E bande *f*	685 E	685 E
			410 E (NH_4)
1618 A_1 ε_{xx} et ε_{yy} *m*, ε_{zz} *tf*	1631 A_1 ε_{xx} et ε_{zz} *m*F	1628 A_1	1625 A_1
1618 B_2 ε_{zx} *m*	1636 B_2 ε_{xy} *m*F	1630 B_2	
			1690 A_1 (NH_4)
			3102 A_1 (NH_4)
	3170 A_1 ε_{zz} F, ε_{xx} *f*	3170 A_1	3168 A_1
	3235 A_1 $\varepsilon_{zz} \gg \varepsilon_{xx}$	3235 A_1	3235 A_1
	3250 E bande	3250 E	3250 E
	3280 A_1 ε_{zz} TF, ε_{xx} *f*	3275 A_1	3275 A_1
			3285 A_1 (NH_4)
3360 A_1 $\varepsilon_{yy} \gg \varepsilon_{xx}$ et ε_{zz}	3335 A_1 $\varepsilon_{zz} \gg \varepsilon_{xx}$	3340 A_1	3340 A_1
3380 B_1 ε_{xy} *m*			
3380 B_3 ε_{yz} *f*			

N. B. — Les indices des ε doivent être en capitales.

2. Résultats expérimentaux.

Le tableau I donne les fréquences observées $\Delta\nu$ en cm^{-1}, les types des vibrations correspondantes A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} ou E_g dans la notation de PLACZEK (en supprimant partout l'indice g pour alléger l'écriture) ; les coefficients ε du tenseur de polarisabilité dérivé permis par la symétrie des vibrations (*) et leur intensité (F = forte, *m* = moyenne, *f* = faible, *tf* = très faible). Nous avons dû nous borner à ces appréciations qualitatives des intensités, car une mesure précise est rendue impossible par le dichroïsme des cristaux. On trouve que les radiations violettes et bleues sont plus fortement absorbées lorsque les vibrations se font perpendiculairement à l'axe quaternaire des cristaux de chlorures doubles ou à l'axe OY du chlorure simple que lorsqu'elles sont dirigées suivant cet axe. Dans le chlorure simple, en outre, les vibrations parallèles à OX sont un peu plus absorbées dans le bleu que celles qui sont parallèles à OZ.

(*) On prendra garde que l'orientation des axes n'est pas la même dans les cristaux de chlorure simple et de chlorures doubles sur les figures 1 *a* et 1 *b*.

3. Interprétation du spectre de basse fréquence du chlorure simple.

A. — Tenant compte de la symétrie propre des atomes (Cu : C_{2h} ; O : C_s ; Cl : C_s) et négligeant d'abord l'existence des atomes d'hydrogène, on trouve que sur 24 vibrations fondamentales, 12 sont actives en RAMAN : elles sont symétriques par rapport aux centres et se répartissent par trois dans chacun des types de vibrations : A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}.

Les dénombrements précédents ont été faits en ne considérant pas les vibrations internes et les librations des molécules d'eau dans tous les sels, ni celles des ions NH^+_4 dans le chlorure double d'ammonium ; les raies au-dessus de 1.900 cm^{-1} sont dues aux vibrations internes de H_2O ou de NH_4.

Pour prévoir l'ordre de grandeur des fréquences de ces douze vibrations, admettons, comme le suggère l'étude aux rayons X, que le cristal a un réseau moléculaire dont l'unité de structure est le groupe $CuCl_2(OH_2)_2$. Les atomes y étant disposés comme l'indique la figure 1 *a*, la symétrie de ce groupement considéré seul serait D_{2h} ; dans le cristal, elle est abaissée par l'entourage et n'est plus que C_{2h}. Nous rapporterons les atomes à trois axes rectangulaires passant par l'atome Cu : O*u* et O*v* dans le plan de la figure 2, O*w* perpendiculaire au

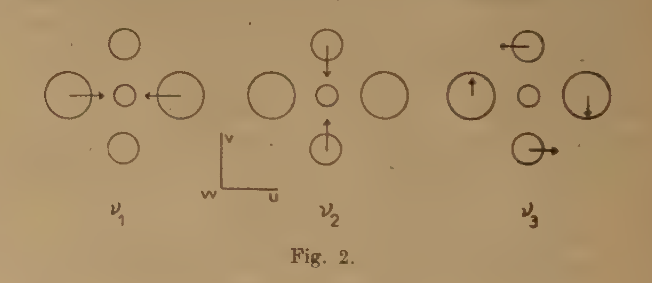


Fig. 2.

plan de cette figure. L'axe O*v* est confondu avec l'axe binaire OY du cristal. L'axe O*u* fait avec l'axe OX l'angle α (fig. 1 *a*). Les vibrations de la maille

cristalline s'obtiennent en couplant, soit en phase, soit en opposition, les mouvements des deux groupes $CuCl_2(OH_2)_2$ de la maille, qui se correspondent par une translation $\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0\right)$ suivie d'une réflexion sur le plan YOZ.

Ces mouvements peuvent être séparés, d'une part en trois vibrations internes (fig. 2) : ν_1 (vibration de valence Cu-Cl), ν_2 (vibration de valence $Cu\text{-}OH_2$), ν_3 (vibration de déformation) ; d'autre part, en mouvements d'ensemble, parmi lesquels seules les trois librations L_u, L_v, L_w autour des trois axes principaux d'inertie Ou, Ov, Ow sont actives ; car les translations sont inactives, les groupes ayant dans le cristal un centre de symétrie confondu avec l'atome Cu.

B. — A chacune des vibrations internes ν_1 et ν_2 correspond un tenseur de polarisabilité dérivé dont les axes principaux sont Ou, Ov, Ow et les seuls coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww}. Chacune d'elles donne par couplage une vibration de type A_{1g} et une vibration de type B_{2g}, auxquelles correspondent, dans le trièdre OXYZ de la maille, des tenseurs dont les carrés des coefficients ont les valeurs suivantes :

$$A_{1g}\begin{cases}\varepsilon^2_{XX} = (\varepsilon_{uu}\cos^2\alpha + \varepsilon_{ww}\sin^2\alpha)^2 = 0{,}37\,\varepsilon^2_{uu} + 0{,}15\,\varepsilon^2_{ww} + 0{,}24\,\varepsilon_{uu}\,\varepsilon_{ww}\\ \varepsilon^2_{YY} = \varepsilon^2_{vv}\\ \varepsilon^2_{ZZ} = (\varepsilon_{uu}\sin^2\alpha + \varepsilon_{ww}\cos^2\alpha) = 0{,}15\,\varepsilon^2_{uu} + 0{,}37\,\varepsilon^2_{ww} + 0{,}24\,\varepsilon_{uu}\,\varepsilon_{ww}\end{cases}$$

$$B_{2g} : \varepsilon^2_{ZX} = \tfrac{1}{4}\,(\varepsilon_{uu} - \varepsilon_{ww})^2\sin^2 2\,\alpha = 0{,}24(\varepsilon_{uu} - \varepsilon_{ww})^2 \qquad (1)$$

Le tenseur de la vibration ν_3 a un seul coefficient : ε_{uv}. Cette vibration donne par couplage une vibration B_{1g} et une vibration B_{3g} auxquelles correspondent des tenseurs dont les carrés des coefficients ont pour valeurs respectives :

$$\begin{aligned}B_{1g} &: \varepsilon^2_{XY} = \varepsilon^2_{uv}\cos^2\alpha = 0{,}61\,\varepsilon^2_{uv}\\ B_{3g} &: \varepsilon^2_{YZ} = \varepsilon^2_{uv}\sin^2\alpha = 0{,}39\,\varepsilon^2_{uv}\end{aligned} \qquad (2)$$

Au total, six vibrations actives du cristal dérivent de ν_1, ν_2 et ν_3.

A la libration autour de l'axe Ov correspond un seul coefficient du tenseur : ε'_{wu} [5]. Rapportée aux axes OXYZ, en tenant compte du couplage, cette libration L_v donne naissance à deux raies dont les intensités sont les suivantes :

$$A_{1g}\begin{cases}\varepsilon^2_{XX} = \varepsilon'^2_{wu}\sin^2 2\,\alpha = 0{,}95\,\varepsilon'^2_{wu}\\ \varepsilon^2_{YY} = 0\\ \varepsilon^2_{ZZ} = \varepsilon'^2_{wu}\sin^2 2\,\alpha = 0{,}95\,\varepsilon'^2_{wu}\end{cases} \qquad (3)$$

$$B_{2g} : \varepsilon^2_{ZX} = \varepsilon'^2_{wu}\cos^2 2\alpha = 0{,}05\,\varepsilon'^2_{wu}$$

On trouve de même qu'aux librations L_u et L_w qui se font autour des axes Ou et Ow correspondent respectivement deux tenseurs ayant pour seul coefficient ε'_{vw} et ε'_{uv} et des raies dont les types et les intensités sont les suivants :

$$\begin{aligned}L_u &\begin{cases}B_{1g} : \varepsilon^2_{XY} = \varepsilon'^2_{vw}\sin^2\alpha = 0{,}39\,\varepsilon'^2_{vw}\\ B_{3g} : \varepsilon^2_{YZ} = \varepsilon'^2_{vw}\cos^2\alpha = 0{,}61\,\varepsilon'^2_{vw}\end{cases}\\ L_w &\begin{cases}B_{1g} : \varepsilon^2_{XY} = \varepsilon'^2_{uv}\cos^2\alpha = 0{,}61\,\varepsilon'^2_{uv}\\ B_{3g} : \varepsilon^2_{YZ} = \varepsilon'^2_{uv}\sin^2\alpha = 0{,}39\,\varepsilon'^2_{uv}\end{cases}\end{aligned} \qquad (4)$$

Six des fréquences Raman du cristal proviennent donc des trois librations.

C. — Les considérations précédentes permettent d'interpréter les raies du spectre de Raman situées au-dessous de 406 cm^{-1}. Nous proposons l'attribution suivante des fréquences :

66	89	110	215	234	248	400	406
B_1	B_3	A_1	A_1	B_2	B_1	B_2	A_1
L_w	L_u	L_v	ν_1	ν_1	ν_3	ν_2	ν_2

Cette attribution est fondée sur les arguments suivants : d'une façon générale, la séparation des fréquences produite par le couplage doit être faible et les librations doivent avoir une fréquence plus faible que les vibrations internes. La fréquence ν_2 se retrouve au voisinage de 380 cm^{-1} dans de nombreux cristaux contenant un cation entouré de molécules d'eau [6] ; dans les spectres Raman des solutions de nitrate et de sulfate de cuivre, il existe une bande entre 390 et 420 cm^{-1} [6] ; enfin, d'après la nature du mouvement, on prévoit que c'est le coefficient ε_{vv} qui doit avoir la plus grande valeur dans la vibration ν_2 et par suite le coefficient ε_{YY} dans la vibration A_1 qui en dérive ; ce que l'expérience vérifie.

On ne connaît pas la fréquence de valence, analogue à ν_1, de la molécule Cl_2Cu ; mais on situe vers 275 cm^{-1} celle de la molécule Cl_2Zn [7] et à 320 cm^{-1} celle de la molécule Cl_2Hg [8] ; aussi, attribuons-nous à ν_1 le doublet A_{1g} (215 cm^{-1}) + B_{2g} (234 cm^{-1}). C'est bien le coefficient ε_{XX} qui a la plus grande valeur pour la raie 215 cm^{-1}, ainsi qu'on le déduit des relations (1), car le coefficient ε_{uu} doit être le plus grand dans la vibration ν_1.

Quant à la vibration ν_3, dont la fréquence ne peut être prévue par analogie, nous sommes conduits à lui attribuer la raie B_{1g} située à 248 cm^{-1}; la raie B_{3g} correspondante n'a pas été vue.

Les fréquences des librations, qui doivent être plus basses que celles des vibrations précédentes, seraient donc inférieures à 110 cm^{-1}. Nous n'avons observé que la raie la plus forte de chacun des trois doublets prévus par la théorie ; il est vrai que le fond continu, plus important dans cette région du spectre, peut masquer des raies faibles. On remarque que l'ordre des fréquences croissantes n'est pas celui des moments d'inertie décroissants $I_w > I_v > I_u$. C'est

que le couple de rappel est plus grand pour la libration L_v que pour L_u, si l'on admet qu'il se forme des liaisons par hydrogène entre un atome O et les atomes Cl de deux groupements voisins $CuCl_2(OH_2)_2$ (cf. paragr. 5 et fig. 3). On voit aisément, en effet,

Fig. 3.

que dans la libration L_u, les atomes O se déplaçant parallèlement à l'axe Ow, ce déplacement ne modifie pas la longueur des liaisons H, tandis que dans la libration L_v, ce sont les atomes Cl qui se déplacent parallèlement à Ow, entraînant une variation de la longueur de ces liaisons.

Les douze raies de fréquence inférieure à 400 cm^{-1} sont ainsi classées de façon satisfaisante.

4. Interprétation du spectre de basse fréquence des chlorures doubles.

Pour les chlorures doubles, où la symétrie des atomes est la suivante : Cu = V_h, Cl_I = C_{2v}, Cl_{II} = C_{2v}, O = C_{2v}, M = S_4, on prévoit, en ne tenant d'abord pas compte des atomes d'hydrogène, que sur 37 vibrations fondamentales de la maille, seize sont actives en Raman : trois de type A_{1g}, 3 B_{1g}, 4 B_{2g}, 6 E_g.

A. — La partie comprise entre 200 et 400 cm^{-1} est très analogue dans le spectre de Raman du chlorure simple et des chlorures doubles. Cela confirme les vues de Chrobak [4], suivant lesquelles ces derniers composés contiennent des groupes $CuCl_2(OH_2)_2$ où les distances atomiques sont très voisines de ce qu'elles sont dans le chlorure simple. Nous raisonnerons donc sur un groupement de symétrie D_{2h}, dont l'axe Ov coïncide cette fois avec l'axe OZ du cristal (fig. 1 *b*); nous parlerons, comme au paragraphe 3, des vibrations ν_1, ν_2 et ν_3 de la figure 2 et nous chercherons les types et les intensités des raies Raman qui en dérivent par couplage entre les deux groupes de la maille. Dans le calcul, on tient compte de ce que l'angle α est égal à $\frac{\pi}{4}$ de sorte que les axes OX et OY sont équivalents et que les vibrations de types B_{1g} et B_{2g} dans le sel simple se confondent en une vibration E_g doublement dégénérée. Les tenseurs des vibrations s'écrivent pour ν_1 et ν_2 :

$$A_{1g} \begin{cases} \varepsilon_{XX} = \varepsilon_{YY} = 0{,}5\,(\varepsilon_{uu} + \varepsilon_{ww}) \\ \varepsilon_{ZZ} = \varepsilon_{vv} \end{cases} \qquad (5)$$

$$B_{2g} \quad \varepsilon_{XY} = 0{,}5\,(\varepsilon_{uu} - \varepsilon_{ww})$$

et pour ν_3 :

$$E_g \quad \varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{YZ} = 0{,}5\,\varepsilon_{uv} \qquad (6)$$

Le doublet $A_{1g} + B_{2g}$ dérivé de ν_2 se trouve à 382-387 cm^{-1} dans le sel de rubidium ; le doublet $A_{1g} + B_{2g}$ correspondant à ν_1 à 227-247 cm^{-1} ; la raie E_g due à la vibration ν_3 est à 240 cm^{-1}, ce qui confirme l'attribution faite dans le spectre du chlorure simple.

B. — L'attribution des raies de fréquence inférieure à 200 cm^{-1} est plus difficile que dans le chlorure simple, parce que ces raies sont en principe au nombre de onze, les vibrations auxquelles prennent part les atomes du métal alcalin et les atomes Cl_{II} s'ajoutant aux librations des groupes $CuCl_2(OH_2)_2$. En outre, dans le sel d'ammonium, il faudrait tenir compte des librations des ions NH_4^+ ; mais celles-ci sont certainement peu actives.

La seule raie de type A_{1g} dans cette région se trouve à 113 cm^{-1} dans le spectre des sels de Rb et de NH_4, à 126 cm^{-1} dans celui du sel de K. Dans la vibration correspondante, les atomes Cl_{II} se déplacent suivant Ow. Nous n'avons pas trouvé la raie de type B_{2g} qui devrait accompagner la précédente.

La libration L_v doit donner naissance par couplage à une vibration B_{1g} et à une vibration A_{2g} ; cette dernière est inactive ; le tenseur de la première est donné par les relations (3) avec $\alpha = \frac{\pi}{4}$ et en permutant Y et Z. Cette raie se trouve peut-être à 145 cm^{-1}. Chacune des librations L_u et L_w doit produire une raie de type E ; mais nous n'avons pas de raisons valables pour fixer leurs fréquences à 49,106 ou 129 cm^{-1}, dans le spectre du sel de rubidium, qui est le plus complet, mais où deux raies de type E manquent encore. Des deux raies de type B_{1g} situées à 75 et à 92 cm^{-1}, peut-être la seconde, plus forte, correspond-elle au déplacement des ions Cl_{II} qui doit produire une variation de polarisabilité plus grande que le mouvement des ions M ; mais cette attribution est peu certaine. Enfin, il manque dans la région des basses fréquences la raie de type B_{2g} due au déplacement des ions M.

5. Spectre de l'eau.

A. — Pour étudier les vibrations des molécules d'eau, nous partirons de l'hypothèse que les atomes d'hydrogène de chacune de ces molécules sont situés, dans le sel simple ou dans les sels doubles, sur la direction allant de l'atome d'oxygène aux deux atomes de chlore les plus voisins appartenant à d'autres groupes $Cu\ Cl_2(OH_2)_2$ (fig. 3). L'angle $2\ \gamma$ de ces deux directions est voisin de 97° dans le sel simple ; la distance O-Cl est égale à 3,06 Å.

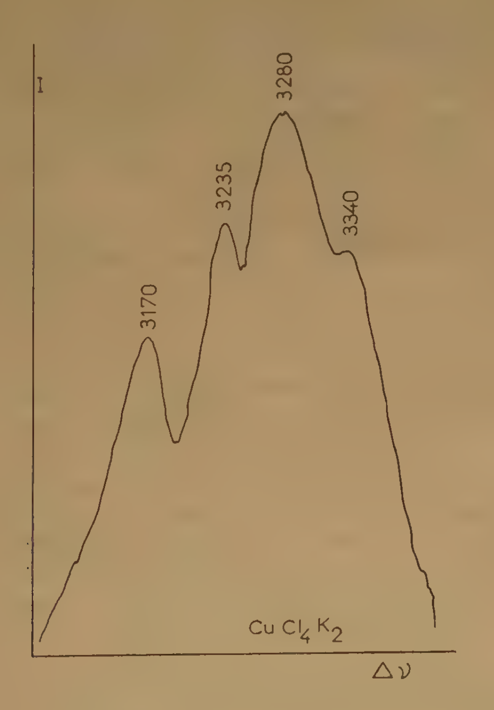
Soit $Oxyz$ un trièdre trirectangle lié à une molécule d'eau (fig. 3), Oz bissectrice intérieure de l'angle $2\ \gamma$, Ox bissectrice extérieure. Dans le sel simple, l'axe Oz coïncide avec OY et Ox fait avec l'axe OX un angle $\beta = 36°12'$, très voisin de l'angle α considéré dans les paragraphes précédents, de sorte que les molécules d'eau sont très sensiblement situées dans le plan du groupe $CuCl_2(OH_2)_2$ auquel elles appartiennent. Dans les sels doubles, $\beta = 45°$ et l'axe Oz coïncide avec l'axe OZ du cristal.

B. — On observe dans le spectre des sels doubles trois bandes faibles et diffuses (le spectre du sel simple a toujours trop de fond continu pour permettre de les observer) : l'une de type B_{1g} vers 550 cm⁻¹, les deux autres de type E_g vers 630 et 685 cm⁻¹. On ne trouve pas d'harmoniques ou de combinaisons qui les explique. Nous pensons qu'il s'agit des fréquences de libration de la molécule H_2O : on voit, en effet, comme pour les librations des groupes $CuCl_2(OH_2)_2$, que la libration L_v doit donner une seule vibration active, de type B_{1g} et chacune des librations L_u et L_w une raie de type E_g, ce que l'on observe en effet.

C. — La molécule d'eau possède trois vibrations fondamentales : ν'_1, ν'_2 et ν'_3. Les deux premières sont symétriques par rapport à l'axe binaire Oz et leurs tenseurs de polarisabilité dérivés ont des coefficients ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz} seuls différents de zéro ; à la vibration ν'_3, antisymétrique par rapport à Oz, correspond un seul coefficient ε_{zx} du tenseur de polarisabilité dérivé. Le couplage de chacune de ces vibrations entre les quatre molécules d'eau de la maille ne donne que deux vibrations actives en diffusion, car les cristaux possèdent un centre de symétrie. Il leur correspond dans le trièdre OXYZ, pour le chlorure simple, les tenseurs suivants analogues à ceux dont on tire les formules (1) et (2) ; pour ν'_1 et ν'_2 :

$$A_{1g}\left\{\begin{aligned} \varepsilon_{XX} &= 2(\varepsilon_{xx}\cos^2\beta + \varepsilon_{yy}\sin^2\beta) \\ \varepsilon_{YY} &= 2\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{ZZ} &= 2\ (\varepsilon_{xx}\sin^2\beta + \varepsilon_{yy}\cos^2\beta) \end{aligned}\right. \qquad (7)$$

$$B_{2g} \quad \varepsilon_{ZX} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})\sin 2\ \beta$$



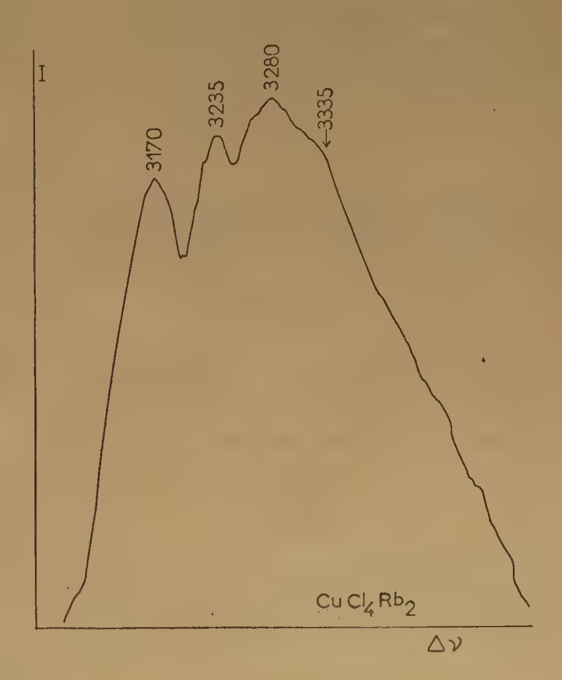


Fig. 4.

Pour ν'_3 :

$$B_{1g} \quad \varepsilon_{XY} = 2\ \varepsilon_{zx} \cos \beta \qquad (8)$$
$$B_{3g} \quad \varepsilon_{YZ} = 2\ \varepsilon_{zx} \sin \beta$$

Dans les chlorures doubles, $\beta = 45°$; les formules (7) et (8) se simplifient et les types B_{1g} et B_{2g} s'échangent en même temps que les axes OY et OZ ; on obtient les tenseurs :

$$A_{1g} \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{XX} = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \varepsilon_{YY} = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\ \varepsilon_{ZZ} = 2\ \varepsilon_{zz} \end{array} \right. \qquad (9)$$

$$B_{1g} \quad \varepsilon_{XY} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$$

et :

$$B_{2g} \quad \varepsilon_{ZX} = \sqrt{2}\ \varepsilon_{zx} \qquad (10)$$
$$B_{3g} \quad \varepsilon_{YZ} = \sqrt{2}\ \varepsilon_{zx}$$

D. — La vibration ν'_2 donne dans le spectre des chlorures doubles deux raies, de types respectifs A_{1g} et B_{1g}, vers 1.630 cm^{-1}. On constate que ces raies conservent des intensités à peu près égales entre elles pour toutes les orientations données au cristal ; comme la seconde doit garder une intensité constante dans tous les cas d'observation, on en conclut que :

$$\varepsilon^2_{ZZ} \simeq \varepsilon^2_{XX} \simeq \varepsilon^2_{XY}$$

On en tire, d'après les équations (7), les valeurs suivantes pour les coefficients du tenseur relatif à la vibration ν'_2 de la molécule d'eau :

$$|\ \varepsilon_{xx}\ | \simeq 2\ |\ \varepsilon_{zz}\ |, \ \varepsilon_{yy} \simeq 0 \qquad (11)$$

Ce résultat est à rapprocher de celui que l'on a obtenu pour les molécules d'eau dans le cristal de perchlorate de lithium ([9]) :

$$|\ \varepsilon_{xx}\ | \simeq |\ \varepsilon_{zz}\ |, \ \varepsilon_{yy} \simeq 0 \qquad (12)$$

La vibration ν'_2 donne naissance dans le cristal du chlorure simple à deux raies, confondues à 1.618 cm^{-1} dont les intensités relatives sont les suivantes :

A_{1g} ε^2_{XX} moyen, ε^2_{YY} moyen, ε^2_{ZZ} faible ou nul
B_{2g} ε^2_{ZX} moyen

Partant des valeurs des coefficients de la molécule d'eau données par (11), on calcule au moyen des relations (7) :

$$\varepsilon^2_{XX} = 1{,}6, \ \varepsilon^2_{YY} = 1, \ \varepsilon^2_{ZZ} = 0{,}4, \ \varepsilon^2_{ZX} = 0{,}8$$

Les valeurs (12) donnent de la même façon :

$$\varepsilon^2_{XX} = 0{,}4, \ \varepsilon^2_{YY} = 1, \ \varepsilon^2_{ZZ} = 0{,}1, \ \varepsilon^2_{ZX} = 0{,}2$$

Les résultats expérimentaux montrent que les molécules d'eau se comportent dans le chlorure simple plutôt comme dans les chlorures doubles que comme dans le perchlorate de lithium, ce qui est en relation avec la similitude des distances O-Cl et des angles $\widehat{HOH}$ dans tous les chlorures étudiés.

E. — Les groupes de raies situés au-dessus de 3.100 cm^{-1} sont dus aux vibrations ν'_1 et ν'_3. Dans le spectre du chlorure simple, on trouve une seule raie de type A_{1g}, dérivée de ν'_1.

A_{1g} (3.360 cm^{-1}) : ε^2_{XX} très faible, ε^2_{YY} très fort, ε^2_{ZZ} nul

La raie B_{2g} n'apparaît pas : ε_{zx} est donc très faible ou nul.

Admettons que la vibration ν'_1 de la molécule d'eau possède ici le même tenseur de polarisabilité dérivé que dans le perchlorate de lithium, soit :

$$\varepsilon_{xx} = 0{,}25, \ \varepsilon_{zz} = 0{,}8, \ \varepsilon_{yy} = 0{,}2$$

Les équations (7) donnent alors :

A_{1g} $\varepsilon^2_{XX} = 0{,}09$, $\varepsilon^2_{YY} = 1$, $\varepsilon^2_{ZZ} = 0{,}08$
B_{2g} $\varepsilon^2_{ZX} = 0{,}07$

ce qui est en accord avec les résultats de l'expérience, le dichroïsme exaltant relativement ε_{YY}.

La vibration ν'_3 de l'eau dans le chlorure simple donne à 3.380 cm^{-1} une raie :

B_{1g} ε^2_{XY} moyen, B_{3g} ε^2_{YZ} faible

Dans le perchlorate de lithium, on a trouvé $\varepsilon_{zx} = 0{,}22$; les relations (8) donnent alors pour intensités des raies prévues :

B_{1g} $\varepsilon^2_{XY} = 0{,}05$, B_{3g} $\varepsilon^2_{YZ} = 0{,}03$

Compte tenu du dichroïsme, ce résultat est compatible avec les données de l'expérience.

En résumé, les résultats obtenus pour les trois vibrations fondamentales de la molécule d'eau dans le spectre du cristal de chlorure de cuivre s'accordent avec l'orientation admise pour cette molécule (fig. 3) et avec des tenseurs de polarisabilité dérivés voisins de ceux que l'étude du cristal de perchlorate de lithium a permis de déterminer.

On a cherché à situer les protons par l'étude de la résonance magnétique nucléaire. Poulis et Hardeman ([10]) ont envisagé deux positions possibles

pour les protons d'une molécule d'eau. Celle qu'ils désignent par P_1P_2 conduit à une distance H-H égale à 2,3 Å, que les auteurs regardent comme peu vraisemblable ; en effet, la distance O-H serait alors portée à 1,5 Å environ, ce qui est excessif, même en tenant compte de l'allongement de la liaison que peut produire la proximité de l'ion Cl^-. Mais cette position respecte seule la symétrie du cristal et s'accorde seule avec l'orientation des liaisons O-H que nous avons admise.

Les résultats relatifs aux raies de RAMAN dérivées des vibrations ν'_1 et ν'_3 sont beaucoup plus compliqués dans les spectres des chlorures doubles. En partant des mêmes hypothèses que pour le chlorure simple relativement aux cœfficients ε_{XX}, ε_{YY}, ε_{ZZ}, les équations (7) donnent :

$$\begin{array}{lll} \nu'_1 & A_{1g} & \varepsilon^2_{XX} = \varepsilon^2_{YY} = 0{,}2 \quad \varepsilon^2_{ZZ} = 2{,}4 \\ & B_{2g} & \varepsilon^2_{XY} = 0{,}005 \\ \nu'_3 & E_g & \varepsilon^2_{ZX} = \varepsilon^2_{YZ} = 0{,}1 \end{array}$$

On trouve une bande de type E_g, ayant son centre à 3.250 cm^{-1} et s'étendant sur 180 cm^{-1} environ. La vibration de type B_{2g} ne se manifeste pas. Enfin, il existe une large bande de type A_{1g}, dont le coefficient ε_{ZZ} est beaucoup plus intense que le coefficient ε_{XX}. Toutes les observations précédentes s'accordent avec les prévisions du calcul. Mais la bande A_{1g}, dont la figure 4 représente l'enregistrement au microphotomètre, possède au moins quatre composantes, dont les fréquences ont pour valeurs 3.170, 3.235, 3.280 et 3.335 cm^{-1} environ pour le sel de rubidium. Cette multiplicité nous paraît devoir son origine à une résonance de FERMI compliquée. En effet, la vibration ν'_2 a une fréquence voisine de 1.630 cm^{-1}, de sorte que la fréquence 2 ν'_2, voisine de 3.260 cm^{-1}, est proche de la fréquence ν'_1, ce qui ne se produit pas pour le chlorure simple. Le couplage donne dans le cristal quatre vibrations dérivées de ν'_2; on a vu que les fréquences des vibrations actives en diffusion, de types A_{1g} et B_{2g}, sont très voisines (1.631 et 1.636 cm^{-1}) ; celles des vibrations A_{1u} et B_{2u} inactives en diffusion, ne sont certainement pas éloignées des précédentes. Les secondes harmoniques de ces quatre vibrations sont toutes du type A_{1g} et peuvent perturber la vibration ν'_1 qui a le même type. On peut donc s'attendre en principe à observer cinq raies de type A_{1g} dans le voisinage de 3.250 cm^{-1}. La complication des spectres observés et l'ignorance des fréquences A_{1u} et B_{2u} ne nous semblent pas permettre une étude plus détaillée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. WYROUBOFF. — *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 1887, **10**, p. 125.

(2) D. HARKER. — *Zeits. Krist.*, 1936, **93**, p. 136.

(3) S. B. HENDRICKS et R. G. DICKINSON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **48**, p. 2149.

(4) L. CHROBAK. — *Zeits. Krist.*, 1934, **88**, p. 35.

(5) A. ROUSSET. — *La diffusion de la lumière*, Paris, Gauthier-Villars, 1947, chap. 2.

(6) J. P. MATHIEU. — *Comptes Rendus*, Paris, 1950, **231**, p. 896.

(7) J. H. HIBBEN. — *Proc. Nation. Acad. Science*, 1932, **18**, p. 532.

(8) M. L. DELWAULLE et F. FRANCOIS. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, p. 366.

(9) L. COUTURE et J. P. MATHIEU. — *Acta Crystall.*, 1952, **5**, p. 571.

(10) N. J. POULIS et G. E. G. HARDEMAN. — *Journ. Chimie Physique*, 1953, **50**, p. c. 110.

ACTION DES RAYONS GAMMA SUR DES SOLUTIONS AQUEUSES DE FERRINE, FERROINE ET ORTHO-PHÉNANTHROLINE — EFFET PROLONGÉ

par M. LEFORT et J. PUCHEAULT
Institut du Radium, Laboratoire Curie

Manuscrit reçu le 8-10-53

SOMMAIRE

On peut distinguer deux effets quand on irradie aux rayons γ des solutions d'ortho-phénantroline ferrique (ferrine) : la réduction en ferroïne et la destruction lente du complexe. La première réaction est la plus importante et a lieu avec un fort rendement. Elle se poursuit après la fin de l'irradiation. Cet effet prolongé n'a lieu qu'en présence d'air et est attribué à l'oxydation par les rayons γ de l'ortho-phénantroline en un peroxyde capable de réduire lentement la ferrine.

Nous avions indiqué dans une brève communication (1) que l'étude de la réduction de l'ortho-phénanthroline ferrique (ferrine) en solution par les rayons γ avait conduit à l'observation d'un important « effet prolongé ». Nous donnons ici les conditions dans lesquelles les expériences ont été réalisées et plus de détails sur l'effet lui-même.

Préparation des solutions.

a) *Ferroïne, complexe ferreux.*

Selon plusieurs auteurs (2, 3, 4) le complexe ferreux de couleur rouge intense est composé de trois molécules d'ortho-phénanthroline pour un atome de fer divalent. Il s'agit d'un complexe chélaté dont les atomes d'azote assurent les liaisons de coordinence. La formule généralement adoptée est la suivante :

La constante de dissociation du complexe a été déterminée par Lee, Kolthoff et Leussing (5). Elle est de 5.10^{-22} à pH > 3.

La préparation de ces solutions de ferroïne est facile : on mélange des solutions d'ortho-phénanthroline et de sulfate ferreux dont les concentrations sont respectivement $1,5.10^{-2}$ et 5.10^{-3} M pour obtenir une solution 5.10^{-3} M en ferroïne.

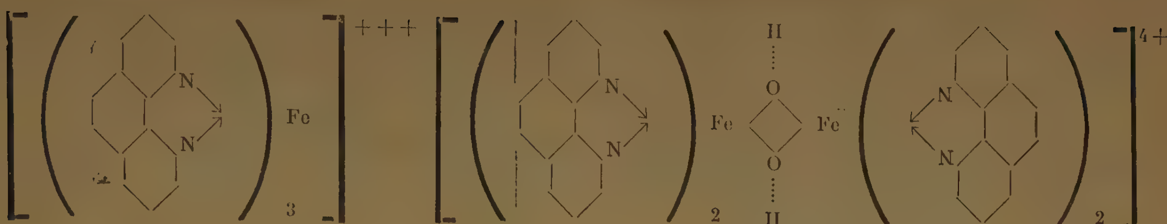
b) *Ferrines. Complexes ferriques.*

Il existe deux formes de complexe du Fe^{III}. L'une bleue, est obtenue par oxydation ; elle est peu stable et se réduit spontanément, même en présence d'air. Son potentiel d'oxydo-réduction par rapport à la ferroïne a été déterminé par divers auteurs et la valeur la plus récente est : $E_0 = + 1,06$ V (4). Ce complexe est également composé de 3 molécules d'ortho-phénanthroline pour une de Fe^{III}. Nous avons fait des essais pour le préparer, par mélange sous vide de Fe^{III} et d'ortho-phénanthroline : ils ont été infructueux. Il n'est pas possible non plus d'utiliser une solution obtenue par oxydation de ferroïne avec les oxydants habituels (Ce^{IV} ou bioxyde de plomb), car on ne peut les éliminer totalement et l'étude radiochimique d'une telle solution serait inextricable.

Les irradiations ont donc toutes porté sur le deuxième complexe, formé par le mélange de Fe^{III} et d'ortho-phénanthroline, complexe légèrement teinté en brun. Il comporte deux molécules d'ortho-phénanthroline pour une de fer. Cependant nous avons opéré avec des mélanges ayant un excès d'ortho-phénanthroline, (3 mol pour 1 de Fe^{III}). De cette façon quand la ferrine est réduite en ferroïne, tout le Fe^{II} est complexé.

La constante de dissociation de la ferrine brune (5) est beaucoup plus élevée que celle de la ferroïne. Les solutions doivent être tenues à l'abri de la lumière et en flacons soigneusement bouchés.

Nous avons tracé les spectres d'absorption entre 200 et 1.000 mμ des quatre composés : ferroïne, ferrines bleue et brune, ortho-phénanthroline (fig. 1 et 2). Ils comportent, pour les quatre solutions deux bandes dans l'ultra-violet ; celles relatives aux complexes sont cependant légèrement moins intenses que celles de l'ortho-phénanthroline libre. La large bande dans le visible, dont le maximum est situé à 510 mμ nous a permis d'effectuer les dosages colorimétriques



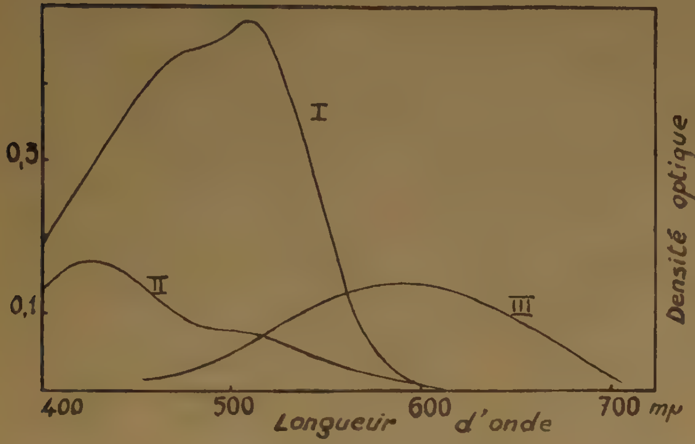


Fig. 1. — Spectres de 400 à 700 mμ de : I) ferroïne ; II) ferrine brune ; III) ferrine bleue,

de ferroïne. La densité optique suit la loi de Beer et le coefficient d'extinction moléculaire est de 11.100, pour les solutions tamponnées avec de l'acétate de sodium (pH 4). La ferrine bleue présente une bande beaucoup moins intense aux environs de 590 mμ.

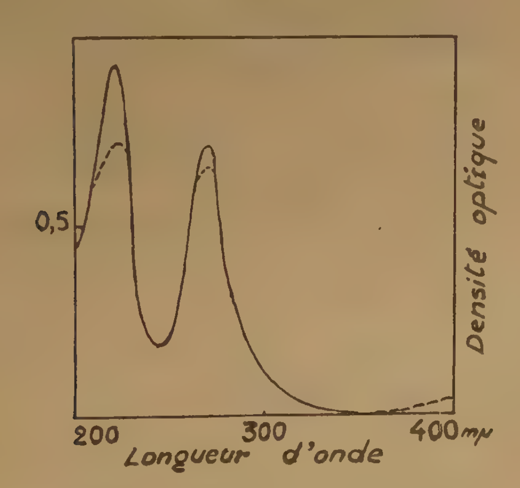


Fig. 2. — Spectres dans l'ultra-violet de l'orthophénanthroline de la ferroïne.

Toutes les mesures ont été faites aux spectrophotomètres Unicam SP. 350 et SP. 500.

Action de l'eau oxygénée sur la ferrine.

On sait que l'eau oxygénée peut être formée au cours de l'irradiation des solutions aqueuses, c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de son action sur la ferrine et la ferroïne. Baxendale (7) signale une décomposition catalytique de H_2O_2 en présence de ferrine. La ferrine n'est que lentement et partiellement réduite jusqu'à une valeur limite. Les conditions de pH et de concentration n'ont pas été précisées.

Nous avons mis en présence des solutions d'eau oxygénée de concentration variant entre 2.10^{-4} et 2.10^{-3} M et des solutions de ferrine (5.10^{-4} M). Le pH était compris entre 0 et 4. La ferrine est lentement réduite mais la réaction n'est pas totale et nécessite un fort excès en H_2O_2. Elle est plus rapide en milieu acide ou en présence d'ions acétiques. Les courbes de la figure 3 montrent la vitesse de formation de ferroïne à partir du mélange H_2O_2 + ferrine.

Nous n'avons jamais observé d'oxydation de la ferroïne avec des solutions d'eau oxygénée de concentrations inférieures à 2.10^{-3} M.

Conditions d'irradiation.

Les expériences ont été faites dans des ampoules en pyrex disposées dans un espace annulaire autour d'une source de 27 curies de cobalt 60 (γ de 1,15 et 1,3 MeV) et, occasionnellement avec 400 mC de radium. Nous avons déterminé l'énergie absorbée en mesurant l'oxydation du sulfate ferreux. On a pris la valeur 20 pour le rendement de cette réaction. Les résultats sont donc à comparer à cette valeur en attendant qu'un accord définitif soit fait sur le rendement d'oxydation du sulfate ferreux (voir Faraday, discussion (8). On a utilisé des intensités variables entre 0,03 et $1,1.10^{18}$ eV/cm³/heure.

Résultats.

1°) *Réduction de la ferrine.* — Notre étude en présence d'air a révélé que la réduction de la ferrine, déjà importante pendant l'irradiation, se poursuivait

après celle-ci. Compte tenu de cet effet prolongé, on peut observer la réduction totale de la ferrine présente.

mais plutôt d'une destruction de l'ortho-phénanthroline (voir plus loin). A cause de l'effet prolongé, les mesures de la réduction ont été faites plusieurs heures après la fin de l'irradiation. Les quantités

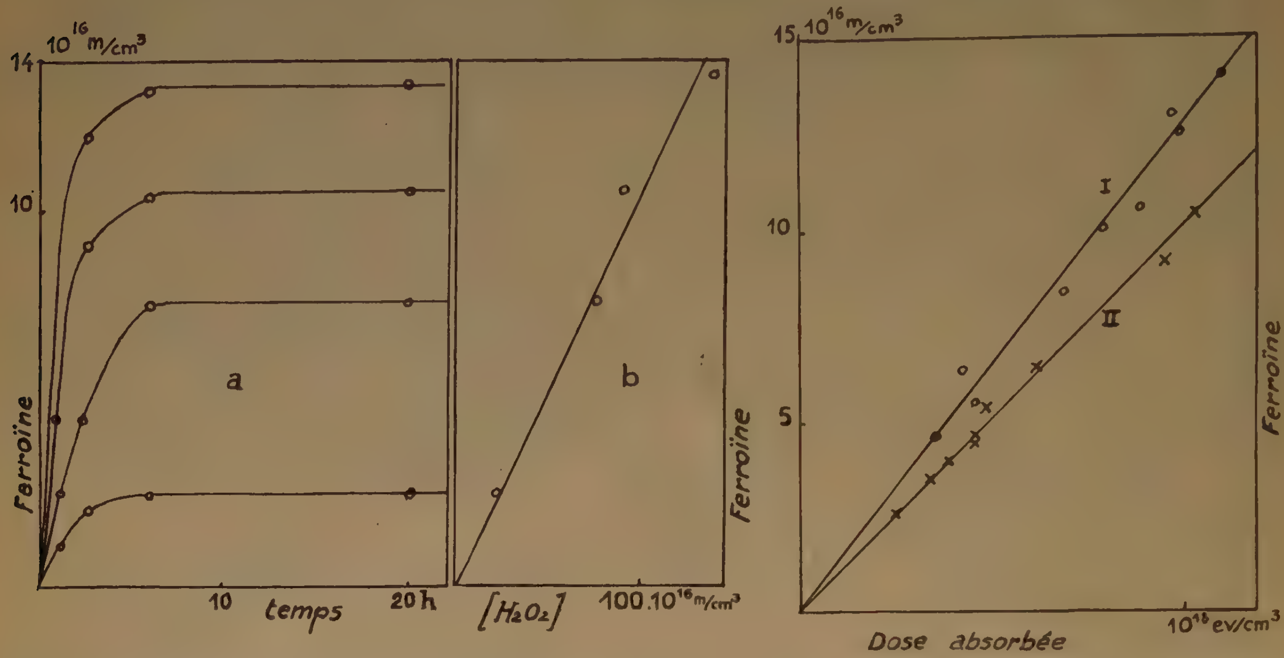


Fig. 3. — Réduction de la ferrine par l'eau oxygénée : *a)* formation de la ferroïne en fonction du temps ; *b)* valeur limite obtenue en fonction de la concentration de l'eau oxygénée.

Fig. 4. — Réduction de la ferrine par irradiation aux rayons γ (effet prolongé compris) : I) à pH 3,4 ; II) en milieu H_2SO_4 0,8 N.

Cependant à un certain moment, l'éventualité d'une oxydation de la ferroïne avait été suspectée par suite de l'observation de sa décoloration après des doses importantes. Une étude plus précise a montré qu'il ne s'agit pas d'une oxydation en ferrine

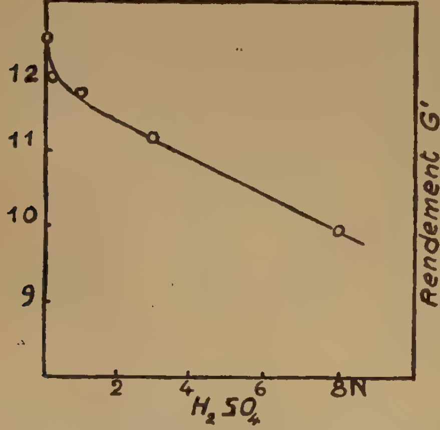


Fig. 5. — Influence de l'acidité sur le rendement de la réduction, par irradiation, de la ferrine (effet prolongé compris).

totales de ferroïne formées sont alors proportionnelles à la dose comme le montrent les courbes de la figure 4. Le rendement de réduction G′ varie légèrement avec l'acidité comme on peut le voir sur la figure 5 G′ = 12, 5 à pH.3, 4 (ferrine seule) G′ = 10,0 en solution sulfurique 0,8 N. Il est important de ne pas dépasser des doses de l'ordre de 2.10^{18} ev/cm³ pour pouvoir négliger la destruction de l'ortho-phénanthroline.

2°) *Effet prolongé.* — Le tableau suivant montre les rendements obtenus pour la réduction de la fer-

	0,8 N	0,1 N	0,01 N	Pas d'ac. pH 4
Présence d'air ; dosage immédiat	∼ 4	∼ 4,7	∼ 5	∼ 5
Absence d'air ; dosage immédiat et dosage retardé	∼ 3,9			∼ 5
Présence d'air ; dosage retardé	10	11,7	12	12,5

rine à différents pH selon que la mesure est faite immédiatement après l'irradiation ou au bout de plusieurs heures.

On voit immédiatement que *l'effet prolongé* (*) *n'a lieu qu'en présence d'oxygène*. En comparant les valeurs obtenues en présence d'air après une attente suffisante et celles obtenues, soit en absence, soit en présence d'air (mesure immédiate), on peut voir que cet effet correspond à environ 60 % de la réduction finalement observée.

Les dosages effectués immédiatement après l'irradiation en présence d'air donnent évidemment des valeurs moins précises à cause de la rapidité de l'effet prolongé par rapport à la durée du dosage. Ces valeurs dépendent beaucoup du temps d'irradiation. Quand on applique la dose en un temps court (quelques dizaines de minutes), c'est-à-dire avec une intensité forte, on observe une réduction immédiate de l'ordre de 40 % du phénomène total. Quand, au contraire, la durée d'irradiation, en milieu acide, est plus longue, on peut avoir jusqu'à 90 % de la réduction, quand le dosage est effectué immédiatement après l'interruption. Il est évident que l'effet observé après l'irradiation a déjà lieu pendant celle-ci. Sa vitesse est plus grande en milieu acide, comme d'ailleurs celle de l'action de l'eau oxygénée sur la ferrine.

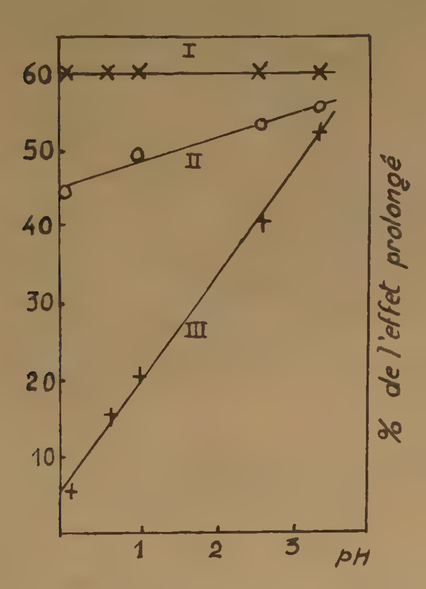


Fig. 6. — Influence du pH sur l'importance de l'effet prolongé à différentes intensités d'irradiation : I. 10^{18} eV/h/cm^3; II. 23.10^{15} eV/h/cm^3; III. 6.10^{15}eV/h/cm^3.

(*) Dans la littérature anglaise, on utilise le terme « after-effect ».

Les courbes obtenues avec des faibles intensités et des durées de plusieurs heures illustrent bien l'allure de ce phénomène (fig. 6).

Pour mesurer dans les meilleures conditions la coloration (pH.4) on ajoutait généralement du tampon acétique en présence duquel l'effet prolongé s'achève plus rapidement. Il dure alors quelques heures tandis qu'en milieu neutre non tamponné il peut durer environ 24 heures.

3°) *Nature du produit intermédiaire*. — Il est naturel d'attribuer l'effet prolongé à la formation par le rayonnement d'un produit intermédiaire dont l'action de réduction sur la ferrine est lente. L'expérience montre que cette formation n'est possible qu'en présence d'oxygène. Elle permet encore de préciser que *ce produit se forme à partir de l'ortho-phénanthroline libre*. En effet, si une solution d'ortho-phénanthroline exempte de fer est irradiée, et qu'immédiatement après on ajoute de la ferrine, la coloration rouge de la ferroïne apparaît lentement. Il y a donc eu accumulation à partir de l'ortho-phénanthroline d'un produit capable de réduire la ferrine ajoutée. Cette réduction a lieu avec une vitesse analogue à celle de l'effet prolongé. En effet on a irradié avec la même dose (10^{18} eV/cm^3) deux solutions. L'une contenait de la ferrine : on a observé une réduction immédiate de 5.10^{16} mol/cm^3 et un effet prolongé de $7{,}5.10^{16}$ mol/cm^3 La seconde contenait de l'ortho-phénanthroline libre ; après irradiation, on a ajouté de la ferrine ; la réduction observée correspondait à environ $7{,}5.10^{16}$ mol/cm^3 (voir figure 7).

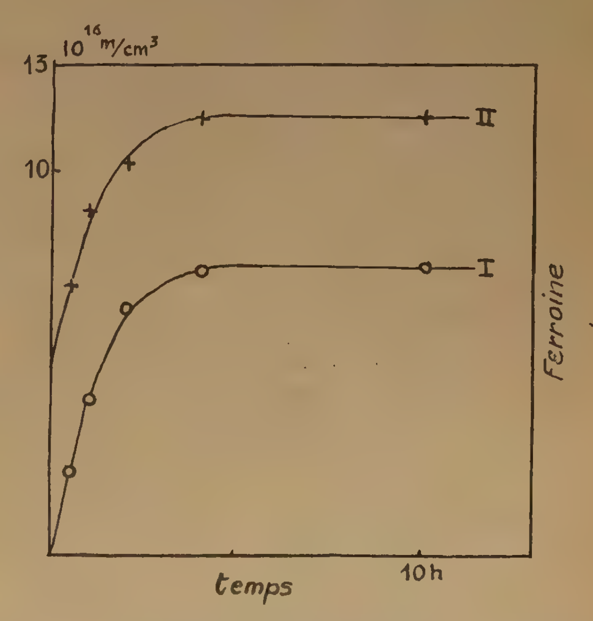


Fig. 7. — I. Action de l'ortho-phénanthroline irradiée sur la ferrine. II. Effet prolongé. (Dose d'irradiation 10^{18} eV/cm^3).

On pouvait supposer que le corps intermédiaire fût de l'eau oxygénée. En effet, la courbe montrant la réduction de la ferrine par H_2O_2 en fonction du temps est tout à fait analogue à celle de la réduction après irradiation (voir fig. 3 et fig. 6). La similitude se poursuit quand on étudie l'influence du pH, la réaction étant plus rapide en milieu acide ou en présence d'acétate. Cependant les expériences suivantes ont montré que l'eau oxygénée susceptible de s'être formée au cours de l'irradiation ne suffisait pas pour expliquer l'effet observé.

a) En soumettant à une dose de 10^{18} eV/cm³ une solution de ferrine, on obtient à pH 3,4, $12,5.10^{16}$ mol/cm³ de ferroïne dont $7,5.10^{16}$ par effet prolongé. Une telle réduction nécessiterait, d'après ce que l'étude préliminaire de l'action de l'eau oxygénée a montré, environ 50.10^{16} mol/cm³ d'H_2O_2. Il faudrait alors penser que la dose de 10^{16} eV/cm³ a produit, au moins cette quantité d'eau oxygénée ce qui est absolument impossible du point de vue énergétique. On pourrait alors imaginer, pour produire une telle quantité d'eau oxygénée, une réaction en chaîne dans laquelle interviendrait l'ortho-phénanthroline. Mais les expériences suivantes permettent d'écarter cette possibilité.

b) En milieu sulfurique, l'eau oxygénée, en présence d'ortho-phénanthroline est immédiatement et stoechiométriquement décomposée par Ce^{IV}, tandis que l'intermédiaire produit par irradiation ne réduit celui-ci que lentement (durée d'environ deux heures).

c) La stabilité de l'eau oxygénée en présence d'ortho-phénanthroline moins grande que celle du produit intermédiaire est encore prouvée par les expériences suivantes.

Une partie de la solution d'ortho-phénanthroline est mélangée avec une solution d'eau oxygénée 10^{-3} M. La seconde partie est irradiée avec 10^{18} eV/cm³. Si on ajoute de la ferrine aux deux solutions, toutes deux en réduisent $7,5.10^{16}$ mol/cm³.

Si on ajoute la ferrine au bout de deux heures seulement, la solution irradiée en réduit encore 6.10^{16} mol/cm³ tandis que la solution contenant initialement l'eau oxygénée ne réduit pratiquement plus rien. On peut en conclure que le produit intermédiaire est conservé presqu'entièrement et que l'eau oxygénée en présence d'orthophénanthroline s'est presque totalement décomposée.

L'ensemble de ces données conduit à penser que le produit intermédiaire est un peroxyde ou un hydroperoxyde formé à partir de l'orthophénanthroline en présence d'oxygène. La formation de tels composés est bien connue. L'étude de l'autooxydation des aldéhydes [9], de composés éthyléniques [10] a permis de montrer que la formation de radicaux organiques rendaient la fixation de l'oxygène très facile. De même KOLTHOFF et MEDALIA [11] ont obtenu de tels corps par action du réactif de FENTON ($Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^- + Fe^{+++}$) sur les alcools, BAXENDALE et MAGEE sur le benzène [12], LOISELEUR, LATARJET et CROVISIER [13] en ont mis en évidence, lors de l'irradiation d'acides et d'alcools aliphatiques. DEWHURST [14], puis COTTIN, HAÏSSINSKY et VERMEIL [15] attribuent l'augmentation de l'oxydation radiochimique du sulfate ferreux en présence d'alcools et d'hydrocarbures à de telles substances. Enfin selon WALSH [16] les hydroperoxydes organiques devraient être théoriquement plus stables que l'eau oxygénée, ce qui est en accord avec l'interprétation qui vient d'être indiquée.

Nous avons constaté que le peroxyde qui serait formé par irradiation d'ortho-phénanthroline oxyde l'iodure de potassium et donne avec le titane un complexe pertitanique jaune. Il serait d'autre part capable de réduire, comme le fait l'eau oxygénée certains composés comme les sels cériques et la ferrine. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'indications de réduction des sels cériques par des hydroperoxydes. La réduction du cobalt trivalent par de tels peroxydes a cependant été envisagée ; d'après BAWN [17] on pourrait avoir des réactions du type suivant :

$$ROOH + Me^{3+} \rightarrow RO_2^{\cdot} + Me^{2+} + H^+$$
$$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$$
$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$$

Dans notre cas le radical $R^{\cdot}$ serait produit à partir de l'ortho-phénanthroline et le fer complexé correspondrait à Me^{3+}.

Pour vérifier cette conclusion quelques expériences ont été faites en préparant des peroxydes par action du réactif de FENTON sur l'acide acétique, d'une part, et sur le benzène, de l'autre. Nous avons noté que dans ces deux cas où la formation de peroxyde est bien établie, celui-ci réduit les sels cériques et la ferrine, tout comme dans les expériences d'irradiation.

4°) *Influence de la dissociation de la ferrine et de la ferroïne sur la formation du peroxyde.*

Nous avons vu que le produit intermédiaire est formé à partir de l'ortho-phénanthroline libre. Effectivement si on irradie des solutions de ferroïne avec de faibles doses (10^{18} eV/cm³) on n'observe pas d'augmentation de la coloration quand on ajoute de la ferrine. Il ne s'est donc pas formé suffisamment de peroxyde pour le détecter quand l'ortho-phénanthroline est entièrement complexée. Cependant avec des temps d'irradiation beaucoup plus longs (plu-

sieurs jours) on en constate la présence d'une certaine quantité. Celle-ci ne dépend pas alors de l'intensité du rayonnement, mais seulement des facteurs influençant la dissociation de la ferroïne. En effet, d'après KOLTHOFF (5) quand on augmente l'acidité, l'équilibre est déplacé vers la dissociation. L'expérience montre que le rendement en peroxyde croît (augmentation de 18 %, quand on passe de pH 3,4 à pH 2). L'addition de ferroïne augmente également la concentration en ortho-phénanthroline libre, et on observe en effet une augmentation de la quantité de peroxyde formé. Ainsi il semble bien que seules les molécules d'ortho-phénanthroline libre soient susceptibles de former le peroxyde. Dans le cas de la ferroïne, c'est la dissociation qui commande le phénomène du point de vue cinétique. Au contraire, quand on irradie de la ferrine ou de l'ortho-phénanthroline libre, le rendement de formation du peroxyde est le même. On sait que la constante de dissociation de la ferrine est relativement grande. Elle doit permettre l'accumulation d'une quantité d'ortho-phénanthroline libre suffisante pour que tout se passe comme quand on irradie l'ortho-phénanthroline seule. On comprend alors que le rendement ne soit pas modifié quand on ajoute un excès de ferrine ou d'ortho-phénanthroline.

Il semble donc que l'association dans le complexe protège la molécule d'ortho-phénanthroline contre une oxydation par le rayonnement en présence d'oxygène.

5°) *Décoloration radiochimique de la ferroïne. Destruction de l'ortho-phénanthroline.*

En soumettant la ferroïne à des doses importantes supérieures à 10.10^{18} eV/cm^3) on constate qu'elle perd sa coloration rouge. Cette décoloration est proportionnelle à la dose avec un rendement d'environ 0,17 mol pour 100 eV. L'étude de cette décoloration montre que :

a) la diminution de l'intensité d'absorption dans la bande de 510 mμ est accompagnée d'une atténuation de l'intensité des deux bandes caractéristiques de l'ortho-phénanthroline à 227 et 263 mμ.

b) quand on irradie de la ferroïne en présence d'un excès d'ortho-phénanthroline, il n'y a plus de décoloration dans la région de 510 mμ, mais seulement une diminution d'intensité des bandes dans l'ultra-violet.

c) l'irradiation prolongée d'ortho-phénanthroline libre conduit à la destruction de celle-ci, puisqu'ensuite en ajoutant un sel ferreux il n'est plus possible de reformer la même quantité de ferroïne. Le rendement de cette destruction est de l'ordre de G = 0,5, c'est-à-dire trois fois celui de la décoloration de la ferroïne. Ceci correspond bien au fait qu'il faut 3 molécules d'ortho-phénanthroline pour en former une de ferroïne.

d) en ajoutant de l'hydrosulfite à la ferroïne décolorée, on n'observe pas la recoloration à laquelle on devrait s'attendre si une certaine quantité de ferrine avait été formée pendant l'irradiation. Si par contre on ajoute de l'ortho-phénanthroline et de l'hydrosulfite, on retrouve de la ferroïne en quantité équivalente à celle introduite avant l'irradiation. On peut interpréter ceci de la façon suivante : à la suite de la destruction de l'ortho-phénanthroline par le rayonnement le Fe^{II} rendu libre est oxydé en Fe^{III}. L'addition simultanée d'hydrosulfite et d'ortho-phénanthroline réduit le Fe^{III} à l'état ferreux et le complexe reformé est de la ferroïne.

e) quand on soumet la ferrine à de fortes doses la formation de ferroïne en fonction de la dose s'exprime par des courbes qui croissent jusqu'à un maximum, puis décroissent lentement avec une pente analogue à celle de la décoloration des solutions de ferroïne (voir fig. 8). Il ne s'agit donc pas là d'un

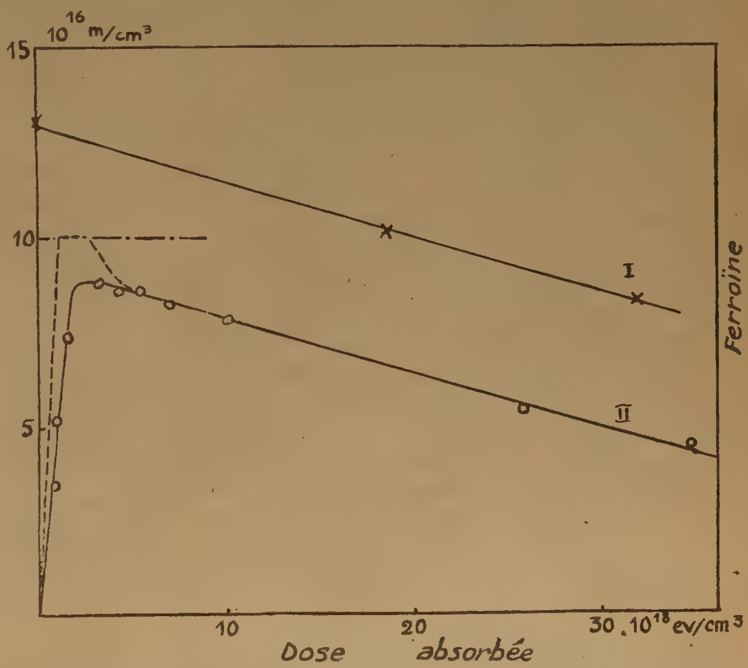


Fig. 8.— I) Destruction de la ferroïne. II) Irradiation de ferrine (10^{17} mol/cm^3) Formation de ferroïne suivie de sa destruction. ◯ mesure immédiate — effet prolongé compris.

équilibre radiochimique mais de la superposition de deux phénomènes différents.

En dehors de la formation d'un peroxyde, il n'est pas possible actuellement de donner d'autres caractéristiques du ou des produits de la radiolyse de l'ortho-phénanthroline. La disparition des bandes dans l'ultra-violet suggère une rupture ou un réarrangement de la molécule.

Conclusions.

Le comportement radiochimique du système Fe^{III}/Fe^{II} quand le fer est complexé par l'ortho-phénanthroline est très différent de celui des ions ferreux et ferriques, puisque dans le premier cas on peut avoir réduction totale de la valence III en milieu acide.

L'attention a déjà été attirée sur cet aspect [18], en liaison avec les potentiels d'oxydo-réduction (+ 0,78 V pour Fe^{+++}/Fe^{++} et + 1,06 V pour ferrine/ferroïne).

D'un autre côté, la partie organique du complexe joue un rôle important par suite de la formation d'un peroxyde organique.

Ce phénomène n'est pas isolé. En effet, les irradiations de substances organiques très variées conduisent à l'observation d'effets d'oxydation qui se prolongent. Ceci est apparu notamment au Colloque de Radiobiologie de Cambridge [19]. La présence d'oxygène semble indispensable à la production de cet effet. BUTLER et CONWAY [20] l'ont observé pour certains acides nucléiques, MACDONALD sur la trypsine [19], LOISELEUR et SAUVAGE [21] sur la tyrosine, l'adrénaline, l'acide gallique, la phénylalanine, WRIGHT [22] pour le benzène. Ces résultats sont à rapprocher des études de KOLTHOFF et MEDALIA [11], de BAXENDALE et MAGEE [12], ORR et WILLIAMS [23], BATEMAN, HUGHES et MORRIS [24] sur les peroxydes organiques susceptibles de se former dans d'autres conditions.

Il est assez bien établi que la présence de radicaux organiques et d'oxygène dans l'eau conduit à ces composés peroxydés. Dans le cas bien étudié de l'auto-oxydation (voir MOUREU et DUFRAISSE [25], FARMER et SUTTON [10], ROBERTSON et WATERS [26]), la concentration de l'oxygène n'influe pas sur le phénomène, car celui-ci est reformé aux cours des réactions en chaîne.

En conclusion, les radiations ionisantes, tout comme la lumière, donnent lieu à la formation de radicaux organiques. En présence d'oxygène, ceux-ci peuvent conduire soit à une oxydation rapide comme dans le cas du sulfate ferreux, d'où augmentation du rendement [15, 16], soit à une oxydation lente qui se manifeste par des effets prolongés. Enfin ils peuvent provoquer au contraire une réduction lente comme celle que nous avons envisagée au cours de cette étude.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude avec d'autres complexes organiques du fer.

Nous remercions M. HAÏSSINSKY pour les conseils fructueux qu'il nous a apportés.

BIBLIOGRAPHIE

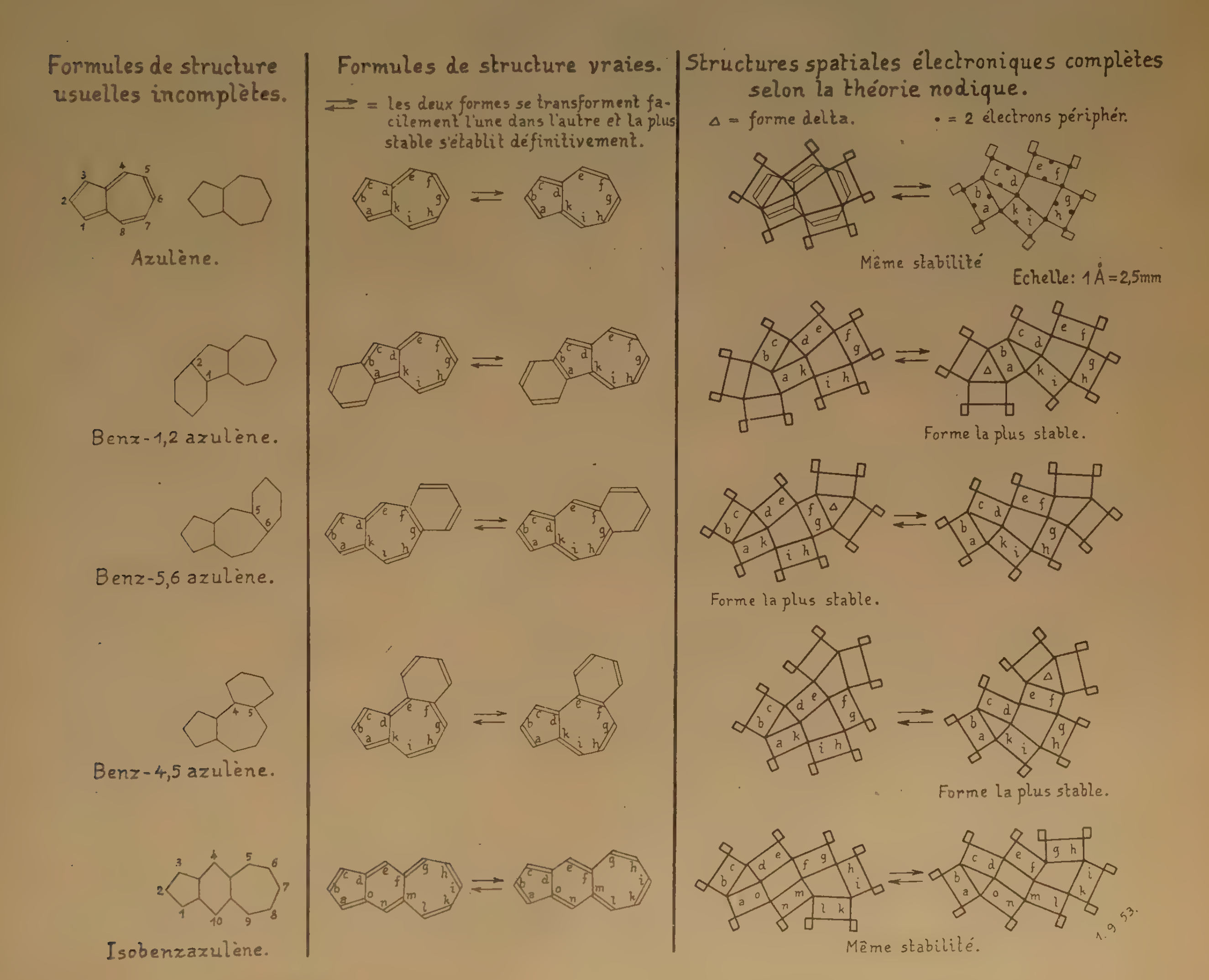
(1) PUCHEAULT et LEFORT. — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, 196.
(2) BLAU. — *Monatsch.* (1898), **19**, 647.
(3) RUBEN, KAMEN, ALLEN et NAHINSKY. — *J. A. C. S.* (1942), **64**, 2297.
(4) WALDEN, HAMMETT et CHAPMAN. — *J. A. C. S.* (1933), **55**, (7), 2649.
(5) LEE, KOLTHOFF et LEUSSING. — *J. A. C. S.* (1948), **70**, 2, 2348.
(6) HUME et KOLTHOFF. — *J. A. C. S.* (1943), **65**, 1875.
(7) BAXENDALE. — *Advances in catalysis* (1952), tome IV, p. 46-72.
(8) *Discussion of Faraday Society* (1952), n° 12, p. 50.
(9) BAYLEY. — *An. Report Chem. Soc.* (1937), **34**, 233.
(10) FARMER et SUTTON. — *J. Chem. Soc.* (1942), 139.
(11) KOLTHOFF et MEDALIA. — *J. A. C. S.* (1949), **71**, 3784.
(12) BAXENDALE et MAGEE. — *Disc. Far. Soc.* (1953), n° 14, p. 160.
(13) LOISELEUR, LATARJET et CROVISIER. — *C. R. Soc. Biol.* (1942), **136**, 57.
(14) DEWHURST. — *Trans. Far. Soc.* (1942), **48**, 905.
(15) COTTIN, HAÏSSINSKY et VERMEIL. — *C.R.* (1952), **235**, 542.
(16) WALSH. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42**, 269.
(17) BAWN. — *Disc. Far. Soc.* (1953), n° 14, p. 181.
(18) HAÏSSINSKY, LEFORT et LEBAIL. — *J. Chim. Phys.* (1951), **48**, 208.
(19) *Trans. Far. Soc.* (1953), **49**, 323.
(20) BUTLER et CONWAY. — *J. Chem. Soc.* (1950), 3418.
(21) LOISELEUR et SAUVAGE. — *C. R.* (1953), **237**, 204.
(22) J. WRIGHT. — *Disc. Far. Soc.* (1952), n° 12, p. 114.
(23) ORR et WILLIAMS. — *Disc. Far. Soc.* (1953), n° 14, p. 170.
(24) BATEMAN, HUGUES et MORRIS. — *Disc. Far. Soc.* (1953), n° 14, p. 190.
(25) MOUREU et DUFRAISSE. — 2e *rapport Solvay* (1926), p. 524-580.
(26) ROBERTSON et WATERS. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42**, 201.

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES BENZAZULÈNES

par R. WECKERING
(Luxembourg)

Manuscrit reçu le 9-9-53

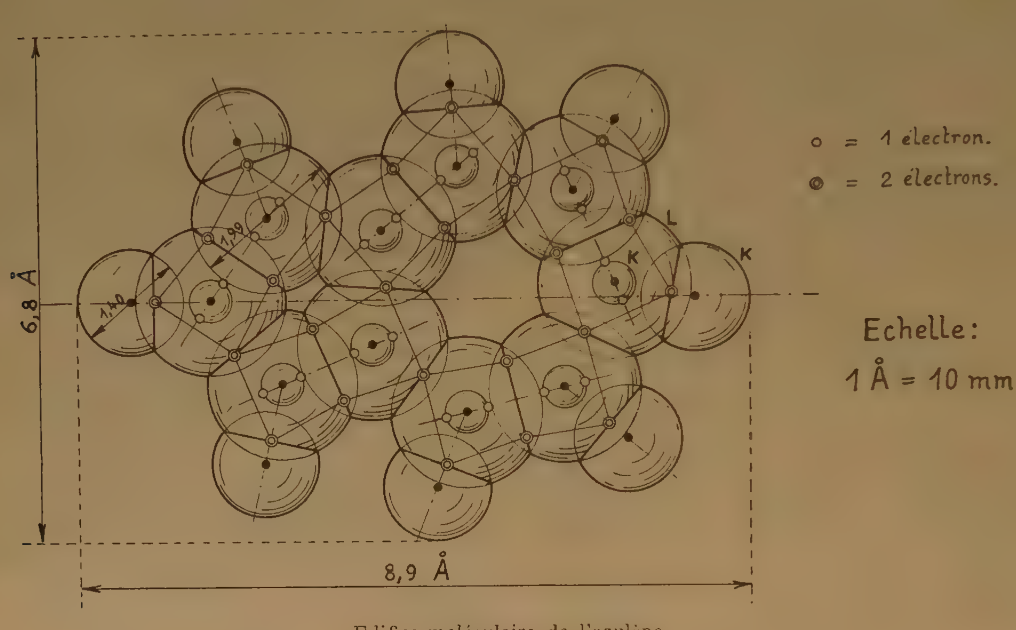
Pour illustrer l'article de G. Berthier, B. Pullman et Mme J. Baudet paru sous ce même titre dans le numéro 4 de cette revue, nous donnons la représentation des édifices moléculaires de l'azulène et des benzazulènes selon la théorie nodique. Ces édifices sont plans. Chacun de ces composés existe sous la forme de deux isomères, qui se transforment facilement l'un dans l'autre par renversement



deltaïque, et dont seul le plus stable s'établit en définitive. Les deux isomères extrêmes de renversement de l'azulène et de l'isobenzazulène sont de structure identique, mais leurs dérivés de substitution ne le sont généralement pas.

Les édifices moléculaires sont représentés à l'échelle ; ils font voir l'emplacement des noyaux atomiques et de tous les électrons (au nombre de 68 pour l'azulène et de 91 pour les benzazulènes), ainsi que l'orientation relative des axes polaires des atomes.

Comme ces molécules n'ont pas de centre de symétrie, leurs moments dipolaires ne sont pas nuls.



Edifice moléculaire de l'azulène.

ISOTHERMES D'ADSORPTION DANS LA FORMATION DE DÉPOTS ELECTROLYTIQUES DE PROTACTINIUM SUR OR

par Mlle CHRISTIANE FERRADINI
Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie

Manuscrit reçu le 3-10-53

En étudiant le dépôt de Bi sur une électrode d'Ag (concentrations variant de 10^{-12} à 8.10^{-7}N), MM. HAISSINSKY et DANON (1) ont constaté, à potentiel déterminé, que la répartition à l'équilibre de Bi, entre la solution et la cathode s'effectuait selon deux isothermes de FREUNDLICH : $a_d = K\ a_s^{1/n}$, a_d étant la quantité de Bi déposé, α_s la quantité résiduelle. L'une, pour laquelle on a $\frac{1}{n} < 1$ (0,85) est valable aux faibles concentrations, l'autre, aux concentrations plus élevées, a un exposant $\frac{1}{n} > 1$ (1,7). La transition correspond à un recouvrement d'environ 0,015 couche monoatomique. D'après les théories récentes sur l'adsorption, les auteurs ont pu interpréter la première isotherme comme résultant de la répartition exponentielle des énergies d'adsorption sur la surface, la deuxième comme résultant de l'interaction attractive entre les molécules adsorbées.

MM. COCHE, DANON et EL GUÉBÉLY (2), dans le cas du dépôt de Bi sur Au, ont trouvé également deux isothermes d'exposant 0,8 et 1,3, par contre, pour le dépôt sur Pt, ils n'en ont trouvé qu'une (0,95), dans le même domaine de concentration.

Ces déterminations se font à des potentiels équidistants du potentiel critique correspondant à la concentration thermodynamique (3) et supposent que la variation de ce potentiel en fonction de la concentration thermodynamique suit l'équation électrochimique de NERNST. Ayant déjà déterminé, avec M. DANON (4) les potentiels critiques de dépôt de Pa, en milieu fluorhydrique, sur diverses cathodes, et établi les conditions de validité de l'équation électrochimique de NERNST, il était intéressant d'étudier, dans ces conditions, la loi d'adsorption de Pa.

J'ai utilisé des solutions de fluorure de Pa à pH 5,9, normales en FNa. Leur concentration variait de $1,8.10^{-12}$ à $3,2.10^{-7}$ M. Les plus concentrées contenaient un mélange de ^{231}Pa et de ^{233}Pa, ce dernier servant d'indicateur. Son rayonnement β était mesuré par un compteur GEIGER-MULLER, selon la technique habituelle. Les potentiels critiques, pour des cathodes d'Au, correspondant aux deux valeurs extrêmes des concentrations sont respectivement — 1,43 et — 1,37 volts, par rapport à l'électrode de calomel saturée. La différence 0,06 volt est conforme à la valeur calculée d'après l'équation électrochimique de NERNST. On a calculé la valeur du potentiel critique pour toutes les concentrations intermédiaires étudiées. Pour chacune d'elles, on a mesuré la répartition de l'équilibre de Pa, entre la solution et la cathode d'Au, en maintenant celle-ci à un potentiel constant, inférieur de 0,05 volt à celle du potentiel critique correspondant. Pour le domaine de concentrations étudié, les recouvrements approximatifs de la cathode variaient de 3.10^{-5} à 4 couches monoatomiques. On obtient cette valeur en prenant, pour rayon atomique de Pa, la valeur interpolée $1,8.10^{-8}$ cm et en supposant le dépôt uniquement formé de Pa.

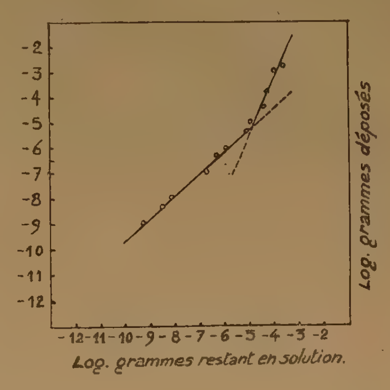


Fig. 1.

Si on trace les logarithmes des quantités de Pa déposées, en fonction des logarithmes des quantités

de Pa restant en solution à l'équilibre (voir figure), on obtient deux segments de droite dont les pentes sont respectivement 0,9 et 2,0. Le point anguleux apparent correspond à un dépôt d'environ 0,2 couche.

L'interprétation des deux isothermes de dépôt de Bi sur Ag, donnée par MM. Haïssinsky et Danon pourrait donc s'appliquer au cas de Pa sur Au : le dépôt se ferait d'abord sur les centres actifs du support (première isotherme), puis les atomes déposés joueraient eux-mêmes le rôle de centres actifs grâce à leurs forces d'interaction attractive (deuxième isotherme).

L'étude des isothermes de dépôt de Pa sur d'autres cathodes est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, C. 123.
(2) *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, 363.
(3) Pour la justification de ce procédé, voir (1).
(4) *Comptes Rendus* (1952), **234**, 1361.

NOTE

Le Centre National de la Recherche Scientifique organise, dans la première quinzaine du mois de mai 1954, un Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures.

Les organisateurs de ce Colloque seraient heureux de recevoir des organismes de recherches susceptibles de s'y intéresser des suggestions concernant les sujets à mettre à l'étude.

Il est entendu que seuls doivent être abordés des domaines nouveaux, soit sous forme d'exposés, de résultats personnels récents, soit sous forme d'études d'ensemble originales.

Le nombre de communications prévues dans le Colloque ne devrait pas dépasser 12.

La correspondance devrait être adressée au Président du Colloque sur la Chimie des Hautes Températures, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, 5e Bureau, 13, quai Anatole-France, PARIS VIIe.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie parait trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de 150 francs *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE

Troisième Assemblée Générale et Congrès International

PARIS, 21-28 Juillet 1954

Sur l'invitation du gouvernement français, la Troisième Assemblée Générale et le Troisième Congrès de l'Union Internationale de Cristallographie auront lieu à la Faculté des Sciences de Paris, du 21 au 28 juillet 1954.

Tous ceux qui s'intéressent à la Cristallographie sont cordialement invités.

Les congressistes auront à s'acquitter d'un droit de participation de 3.000 fr. pour les membres actifs, 2.000 fr. pour les personnes accompagnant les membres actifs.

Programme. — Les sujets suivants seront traités :

1. **Appareillage et techniques.**
2. **Progrès récents dans la détermination des structures.**
3. **Structures des minéraux, y compris les minéraux synthétiques et les céramiques.**
4. **Structures des métaux et alliages.**
5. **Structures non organiques.**
6. **Structures organiques.**
7. **Structures des protéines et structures des composés analogues.**
8. **Ordre-désordre et déformation dans les structures cristallines.**
9. **Liquides et cristaux liquides.**
10. **Verres.**
11. **Transformations thermiques.**
12. **Diffusion en dehors des réflexions sélectives.**
13. **Croissance des cristaux.**
14. **Diffraction des neutrons.**
15. **Divers.**

Les auteurs de communications sont instamment priés de se limiter à l'essentiel de leurs travaux et de s'en tenir strictement aux aspects nouveaux et spécifiquement cristallographiques. *Les mémoires ayant déjà paru ou devant paraître avant le* 1er *juin* 1954 *ne seront pas acceptés.*

Outre les communications sur les sujets énumérés ci-dessus, des conférences de mise au point sur des sujets cristallographiques d'intérêt général sont prévues.

Exposition. — Une exposition de matériel et d'ouvrages scientifiques aura lieu pendant la durée du Congrès.

Excursions. — Des excursions et visites seront organisées à l'intention des personnes accompagnant les congressistes.

Colloques. — Deux colloques sont prévus sur les sujets suivants :

1. Localisation de l'atome hydrogène et liaison hydrogène.
2. Mécanisme des changements de phases dans les cristaux.

Ces colloques sont avant tout destinés aux spécialistes, mais tous les cristallographes y sont invités dans la limite des places disponibles. Les colloques se tiendront le 29 et le 30 juillet ; des séances préliminaires auront lieu entre le 21 et le 28 juillet.

Séjour à Paris. — Un certain nombre de chambres a déjà été provisoirement retenu dans des hôtels de toutes catégories, à la Cité Universitaire (1) et dans les lycées et collèges (2). Le nombre de places dans ces deux dernières catégories (1 et 2) sera limité.

Inscription. — Pour s'inscrire et recevoir les circulaires suivantes, demander au Secrétaire du Congrès :

A. J. ROSE, Laboratoire de Minéralogie, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e,

un bulletin d'inscription à renvoyer avant le 15 février 1954, date limite.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France................ 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes .... 1.000 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné.... 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné.... 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
Colloques internationaux :
II. Hauts polymères .... 400 frs
III. Spectres moléculaires .... 750 frs
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire .... 700 frs

VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
IX.	Relations entre phénomènes solaires et géophysiques	1.800 frs
X.	Réactions dans l'état solide	1.100 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs

Les colloques I-IV-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII-XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

---

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (Ve) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 12-1953.
Dépôt légal 4e trimestre 1953. — N° 5441

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Vᵉ

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....